



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Physik

Struktur und Fließkinetik von Polymeren in ionenspurgeätzten Nanoporen

Structure and flow kinetics of polymers in ion track-etched
nanopores

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Ann-Kathrin Grefe
aus Büdingen

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stühn
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Regine von Klitzing

Darmstadt 2021
D17

Struktur und Fließkinetik von Polymeren in ionenspurgeätzten Nanoporen
Structure and flow kinetics of polymers in ion track-etched nanopores

Genehmigte Dissertation von Ann-Kathrin Grefe aus Büdingen

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stühn

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Regine von Klitzing

Tag der Einreichung: 13.11.2020

Tag der mündlichen Prüfung: 25.01.2021

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt – D17

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2021

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-175446

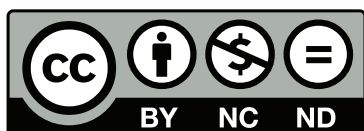
URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/17544>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von TUpriints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung - Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International

(CC BY-NC-ND 4.0)

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Struktur und der Fließkinetik von Polymeren unter räumlicher Einschränkung in ionenspurgeätzten Nanoporen. Röntgenkleinwinkelstreuung und Rasterkraftmikroskopie zeigen, dass sich durch Ionenspurätzung wohldefinierte zylindrische Nanoporen mit Radien im Bereich einiger 10 nm bis einiger 100 nm herstellen lassen. Insbesondere wird nachgewiesen, dass eine Atomlagenabscheidung von SiO_2 in einer äußerst homogenen Beschichtung der Nanoporen resultiert, welche die Porenform nicht beeinflusst.

Zur Untersuchung der Fließkinetik kommt als Modellsystem das bei Raumtemperatur als amorphe Schmelze vorliegende Homopolymer Polydimethylsiloxan zum Einsatz. Durch zeitaufgelöste Röntgenkleinwinkelstreuung und eigens entwickelte Modellfunktionen wird gezeigt, dass dessen Fließkinetik innerhalb der Nanoporen zwar qualitativ mit der klassischen Kapillarströmung übereinstimmt, jedoch quantitativ eine Verlangsamung der Füllgeschwindigkeit auftritt. Diese kann durch den Effekt einer adsorbierten Randschicht, welche den effektiven Porenradius verkleinert, erklärt werden.

Die Struktur von Polymeren innerhalb der Nanoporen wird anhand des Modellsystems eines teilkristallinen Polyethylenglycol-Homopolymers untersucht. Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelstreuung, Rasterkraftmikroskopie sowie Dynamische Differenzkalorimetrie zeigen, dass sich innerhalb großer Nanoporen konzentrische Lamellen ausbilden. Hierbei wird im Rahmen der Röntgenkleinwinkelstreuung ein Modell zur Beschreibung der kombinierten Streuung von Nanoporen und eingeschlossenem Polymer entwickelt. Bei einer Verkleinerung des Porenradius findet man einen Übergang der lamellaren Konfiguration zu ungebogenen Lamellen. Dieser spiegelt sich im Schmelzverhalten der Kristallite wieder. Bezüglich der Kristallitorientierung ergibt sich, dass für beide Lamellenkonfigurationen die PEG-Kettenachse jeweils senkrecht auf der Porenachse steht und das Kristallitwachstum entlang der Poren erfolgt.



Abstract

The aim of this work is the investigation of the structure and flow kinetics of polymers confined in ion track-etched nanopores. Small angle X-ray scattering and atomic force microscopy show that well-defined cylindrical nanopores with radii in the range of a few 10 nm to a few 100 nm can be produced by ion track-etching. In particular, it is demonstrated that atomic layer deposition of SiO_2 results in an extremely homogeneous coating of the nanopores, which does not affect the pore shape.

For the investigation of flow kinetics the homopolymer polydimethylsiloxane, which is an amorphous melt at room temperature, is used as a model system. Time-resolved small angle X-ray scattering and specially developed model functions show that the flow kinetics within the nanopores qualitatively agree with classical capillary flow, but quantitatively a slowdown in the filling speed is observed. This can be explained by an adsorbed surface layer which reduces the effective pore radius.

The structure of polymers within the nanopores is examined using the model system of a semicrystalline polyethylene glycol homopolymer. Small and wide angle X-ray scattering, atomic force microscopy and differential scanning calorimetry show that concentric lamellae form within large nanopores. In regards to the small angle X-ray scattering a model is developed to describe the combined scattering of the nanopores and the enclosed polymer. With a decrease of the pore radius a transition of the lamellar configuration to unbent lamellae is found. This is reflected in the melting behavior of the crystallites. Regarding the orientation of the crystallites it is found that for both lamellar configurations the chain axis of the PEG is oriented perpendicular to the pore axis and thus the crystallites grow along the pores.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
I. Theoretische Konzepte und experimentelle Methoden	3
2. Theoretische Konzepte	5
2.1. Struktur von Polymeren	5
2.1.1. Grundbegriffe	6
2.1.2. Teilkristalline Polymere	7
2.2. Kapillarströmung von Flüssigkeiten in zylindrischen Poren	8
2.2.1. Benetzungsphänomene und Kapillardruck	8
2.2.2. Die Lucas-Washburn-Gleichung der Kapillarströmung	10
2.3. Grundlagen der Röntgenstreuung	11
2.3.1. Kleinwinkelstreuung	12
2.3.2. Weitwinkelstreuung an kristallinen Strukturen	18
3. Probensysteme und experimentelle Methoden	21
3.1. Probensysteme	21
3.1.1. Ionenspurgeätztes Polycarbonat (ITPC) als Confinement	21
3.1.2. Polymere - Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polyethylenglycol (PEG)	23
3.2. Experimentelle Methoden	25
3.2.1. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	26
3.2.2. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	29
3.2.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	30
3.2.4. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	31
II. Experimentelle Resultate	33
4. Zylindrische ITPC-Nanoporen als Confinement	35
4.1. Charakterisierung unbeschichteter ITPC-Nanoporen mittels SAXS	37
4.2. Charakterisierung SiO ₂ -beschichteter ITPC-Nanoporen mittels SAXS	41
4.2.1. Temperaturbeständigkeit der Proben	45
4.3. AFM-Analyse der Porenradien sowie der Überlappung von Poren	46
4.4. Zusammenfassung: Charakterisierung der ITPC-Nanoporen	49

5. Fließkinetik von Polymerschmelzen im Confinement zylindrischer ITPC-Nanoporen	51
5.1. Modelle zur Beschreibung der zeitaufgelösten SAXS-Messungen	52
5.1.1. Fließkinetik basierend auf einer fortschreitenden Polymerfront . .	52
5.1.2. Fließkinetik basierend auf einem Precursor-Film	56
5.2. Zeitaufgelöste SAXS-Messungen der Fließkinetik	57
5.2.1. Fließkinetik-Messungen mit PDMS	58
5.2.2. Weitere Fließkinetik-Testmessungen mit PI	69
5.3. Zusammenfassung: Fließkinetik von Polymerschmelzen im Confinement zylindrischer Nanoporen	71
6. Strukturelle Eigenschaften von PEG im Confinement zylindrischer ITPC-Nanoporen	73
6.1. Lamellare Struktur des teilkristallinen PEGs im Bulk-Zustand	74
6.2. Strukturuntersuchung von PEG in ITPC-Nanoporen mittels AFM und SAXS	75
6.3. DSC-Analyse des Schmelzverhaltens von PEG in ITPC-Nanoporen	82
6.4. WAXS-Analyse der kristallinen Struktur von PEG in ITPC-Nanoporen . . .	85
6.5. Zusammenfassung: Strukturelle Eigenschaften von PEG im Confinement zylindrischer Nanoporen	93
7. Zusammenfassung und Ausblick	95
A. Anhang	99
A.1. Formfaktoren	99
A.1.1. Berechnung des Formfaktors einer zylindrischen Pore entlang der Detektorvertikalen ($\alpha = 90^\circ$ bzw. $\alpha = 270^\circ$) für beliebige Drehwinkel γ	99
A.1.2. Berechnung des Formfaktors einer mehrschaligen zylindrischen Pore entlang der Detektorvertikalen ($\alpha = 90^\circ$ bzw. $\alpha = 270^\circ$) für beliebige Drehwinkel γ	100
A.2. Materialeigenschaften der Polyisopren-Probe	101
A.3. WAXS-Scans mit Liniendetektor	102
Literaturverzeichnis	103

1 Einleitung

Bei Polymeren (langkettigen Makromolekülen) handelt es sich um äußerst vielseitige Materialien. Natürliche Polymere, wie DNS oder Zellulose, sind von grundlegender Bedeutung für eine Vielzahl an biologischen Prozessen. Synthetische Polymere hingegen kommen in der Industrie sowie in der Medizin und Kosmetik zum Einsatz. Ihre Anwendungen reichen von der Verwendung als Werkstoffe, über Beschichtungen, bis hin zum Gebrauch als Biosensoren und Wirkstoffapplikationssysteme.^[1] Im Rahmen dessen kommt es häufig zu einer räumlichen Einschränkung (*Confinement*) der Polymere auf einer Längenskala, welche sich der charakteristischen Ausdehnung der Polymerketten selbst (typischerweise einige nm bis einige 10 nm) nähert. Es ist intuitiv ersichtlich, dass die Konformation der Polymerketten unter diesen Bedingungen beeinträchtigt wird und die Ketten sich anders als im uneingeschränkten Zustand (*Bulk*) verhalten. Um derartige Confinement-Effekte in komplexen Anwendungen kontrollieren zu können, ist es erforderlich, sie zunächst anhand vereinfachter Modellsysteme zu verstehen. Eine solche Studie ist auch das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Für die Untersuchung von Confinement-Effekten stehen verschiedene einschränkende Geometrien zur Verfügung. Je nach Anzahl der auf die Nanometerskala beschränkten Dimensionen unterscheidet man zwischen 1D- (dünne Filme), 2D- (nanoporöse Strukturen) und 3D-Confinement (sphärische und polyedrische Strukturen).^[2] Nanoporöse Strukturen sind hierbei von besonderem Interesse: Diese werden als Templates zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien, wie Nanokompositen, Nanoröhrchen und Nanodrähten, verwendet.^[3–7] Dabei werden metallische und polymere Materialien beispielsweise durch Galvanotechnik, Kapillarkräfte oder direkte chemische Polymerisation in die Poren eingebracht.^[8] Somit stellt insbesondere die Kombination von Polymeren mit nanoporösen Confinements einen bedeutenden Themenkomplex dar, welchem sich auch die vorliegende Arbeit widmet. In diesem Zusammenhang ist es einerseits erforderlich zu verstehen, welche Prozesse bei der Infiltration der Polymere in die Poren auftreten. Andererseits muss ergründet werden, welche Einflüsse das Confinement auf die Struktur der Polymere zeigt. Aus diesem Grund gliedern sich die Untersuchungen in dieser Arbeit in zwei Aspekte: Fließkinetik und Struktur.

Die Fließkinetik von Polymerschmelzen im Confinement stellt eine derzeit ungelöste Herausforderung dar. Während niedermolekulare Flüssigkeiten in Nanoporen überwiegend der klassischen Theorie der Kapillarströmung folgen, welche eine Relation der Form $h \propto \sqrt{t}$ zwischen Füllhöhe und Füllzeit vorhersagt, gestaltet sich die Situation für Polymerschmelzen komplizierter: In der Literatur wird in einigen Fällen über Abweichungen von der generellen Form obiger Zeitabhängigkeit berichtet.^[9] In anderen Fällen wiederum wird die Relation $h \propto \sqrt{t}$ zwar erfüllt, jedoch treten Abweichungen der gemessenen Proportionalitätskonstanten gegenüber den theoretischen Vorhersagen auf.^[10–13] Daher herrscht über die Gültigkeit der klassischen Theorie der Kapillarströmung im Bezug auf Polymerschmelzen in Nanoporen gegenwärtig kein Konsens.

Weiterhin ist seit geraumer Zeit bekannt, dass die Strukturbildung in Polymeren durch eine räumliche Einschränkung der relevanten Dimensionen stark beeinflusst wird. So zeigen etwa Blockcopolymere im Confinement Modifikationen in ihrer Mikrophasenseparation, was zu neuartigen und teils stark vom Bulk-Zustand abweichenden Morphologien führen kann. Beispiele hierfür sind die Beobachtung konzentrischer, spiralförmiger und sogar helikaler Strukturen im Rahmen der Untersuchung von Diblockcopolymeren in Nanoporen.^[14,15] Auch zeigt sich im Confinement eine starke Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens von Polymeren. In diesem Zusammenhang wird meist von einer präferierten Orientierung der Kristallite berichtet.^[16–18] Solche Modifikationen der Struktur wirken sich wiederum auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers aus. Derzeit existiert jedoch keine allgemeine Theorie zur Beschreibung besagter Phänomene und der ihnen zugrunde liegenden Mechanismen.

Als Confinement werden in dieser Arbeit ionenspurgeätzte Nanoporen verwendet. Diese entstehen durch den Beschuss polymerer Materialien mit schweren Ionen und anschließendes chemisches Freiätzen der Ionenspuren.^[19] Gegenüber anderen nanoporösen Systemen bieten sie einige Vorteile: So können durch Anpassen der Bestrahlungs- und Ätzbedingungen alle essentiellen Parameter wie beispielsweise die Porendichte ($10^{12} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}$ bis hin zur einspurigen Bestrahlung), die Porenform (z.B. zylindrisch oder konisch) und der Radius (einige nm bis einige 100 nm) äußerst präzise eingestellt werden.^[20–24] Zudem lassen sich die Porenoberflächen und deren Eigenschaften (z.B. Temperaturbeständigkeit, Hydrophilität) durch hocheinheitliche Beschichtungen mittels Atomlagenabscheidung modifizieren und sogar strukturieren.^[25–27] Ferner eignen sich besagte Nanoporen aufgrund ihrer allgemein wohldefinierten Form, ihrer strikt parallelen Orientierung sowie ihrer unkorrelierten lateralen Verteilung ideal für eine Untersuchung mittels Röntgenstreuung.^[20,24,28] Diese ermöglicht es, verlässliche Informationen über das gesamte Porenvolumen hinweg zu erhalten.

Nachfolgend vermitteln Kapitel 2 und 3 die zum Verständnis der durchgeführten Untersuchungen nötigen theoretischen und experimentellen Grundlagen. Anschließend widmet sich Kapitel 4 einer ausführlichen Charakterisierung der als Confinement verwendeten ionenspurgeätzten Nanoporen. Insbesondere werden die Auswirkungen einer SiO_2 -Beschichtung mittels Atomlagenabscheidung auf die Porenform und -größe ausführlich analysiert. Als Messmethode kommt hierbei vorwiegend die Röntgenkleinwinkelstreuung zum Einsatz, unterstützt durch Rasterkraftmikroskopie. In Kapitel 5 wird die Fließkinetik von Polymerschmelzen innerhalb der ionenspurgeätzten Nanoporen anhand des Modellsystems eines Polydimethylsiloxan-Homopolymers untersucht. Dieses liegt bei Raumtemperatur als homogene Schmelze vor und lässt sich leicht in die Poren infiltrieren. Zeitaufgelöste Röntgenkleinwinkelstreuung ermöglicht es, die Fließkinetik der Schmelze innerhalb der Nanoporen in situ zu verfolgen und Rückschlüsse über die zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten zu ziehen. Kapitel 6 beschäftigt sich mit dem Einfluss des Nanoporen-Confinements auf die Struktur teilkristalliner Polymere. Als Modellsystem wird hier ein Polyethylenglycol-Homopolymer gewählt. Dieses kristallisiert in einer ausgeprägten lamellaren Struktur, die nur wenig von den Kristallisationsbedingungen abhängt. Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelstreuung, Rasterkraftmikroskopie sowie Dynamische Differenzkalorimetrie ermöglichen einen detaillierten Einblick in die kristalline Struktur des Polymers im Confinement und geben Hinweise auf die der Strukturbildung zugrunde liegenden Mechanismen.

Teil I.

**Theoretische Konzepte und
experimentelle Methoden**



2 Theoretische Konzepte

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Struktur und der Fließkinetik von Polymeren in zylindrischen Nanoporen. Im Rahmen der Strukturuntersuchung werden die Auswirkungen des Confinements auf die lamellare Konfiguration eines teilkristallinen Polymers betrachtet. Daher gibt Abschnitt 2.1 zunächst einen kurzen Überblick über Grundbegriffe der Struktur sowie des Kristallisationsverhaltens von Polymeren. Anschließend behandelt Abschnitt 2.2 die klassische Theorie der Kapillarströmung als Basis für die Untersuchung der makroskopischen Fließkinetik von Polymerschmelzen in Nanoporen. Zuletzt wird in Abschnitt 2.3 erläutert, wie sich die genannten Systeme mittels Röntgenstreuung charakterisieren lassen. Dabei wird insbesondere auf die Kleinwinkelstreuung an zylindrischen Poren und lamellaren Strukturen sowie auf die Weitwinkelstreuung an Kristalliten eingegangen.

2.1 Struktur von Polymeren

Polymere, auch als Makro- oder Kettenmoleküle bezeichnet, bestehen aus einer großen Anzahl kovalent gebundener Wiederholeinheiten, den Monomeren. Deren Hauptbestandteile sind in der Regel Wasserstoff- und Kohlenstoffatome, neben denen jedoch auch komplexe Atomgruppen auftreten können. Natürlich vorkommende Polymere wie Proteine oder Cellulose stellen Grundbausteine des organischen Lebens dar. Eine Vielzahl an Polymeren wird synthetisch hergestellt und kommt in Form von Kunststoffen in der Industrie zum Einsatz. Besteht das Polymer nur aus identischen Monomeren, so spricht man von einem Homopolymer, andernfalls von einem Copolymer. Letztere lassen sich anhand der Anordnung der Monomere in statistische, alternierende sowie Blockcopolymere unterteilen. Der Aufbau der Ketten kann neben dem einfachen linearen Fall auch verzweigt, vernetzt oder sternförmig sein. Viele physikalische Eigenschaften von Polymeren, z. B. ihr Verhalten in der Schmelze, hängen nicht explizit von deren chemischer Zusammensetzung ab, sondern lassen sich auf die zugrunde liegende Kettenstruktur und damit auf relativ simple Konzepte zurückführen.^[29]

Viele Polymere sind in der Lage, durch Selbstorganisationsprozesse Strukturen auf der Nanometerskala auszubilden. Im einfachsten Fall handelt es sich um Kristallisationsprozesse, welche in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Schränkt man die für die Strukturbildung relevanten Dimensionen räumlich ein, so wird der Organisationsprozess gestört. Infolgedessen findet man häufig eine von der einschränkenden Geometrie beeinflusste Orientierung oder in einigen Fällen sogar gänzlich neuartige Strukturen. Eine allgemeine Theorie zur Beschreibung solcher Phänomene existiert derzeit nicht.

2.1.1 Grundbegriffe

Der Polymerisationsgrad N einer Polymerkette gibt die Anzahl der darin enthaltenen Monomere an. Für das Molekulargewicht der Kette gilt $M = Nm$, wobei m das Molekulargewicht eines Monomers bezeichnet. Bedingt durch den Syntheseprozess treten innerhalb eines Präparates unterschiedliche Polymerisationsgrade und damit Molekulargewichte der einzelnen Ketten auf. Dies wird in Form einer Verteilung $p(N)$ (mit $\sum_N p(N) = 1$) der Polymerisationsgrade berücksichtigt. Häufig genutzte Mittelwerte dieser Verteilung sind das zahlenmittlere Molekulargewicht

$$M_n = \sum_N p(N) Nm \quad (2.1)$$

sowie das gewichtsmittlere Molekulargewicht

$$M_w = \frac{\sum_N p(N) (Nm)^2}{\sum_N p(N) Nm}. \quad (2.2)$$

Als Maß für die Breite der Verteilung definiert man die Polydispersität $PDI = \frac{M_w}{M_n}$, wobei ein Wert von 1 einer perfekt monodispersen Probe entspricht. ^[29,30]

Im flüssigen Zustand, d. h. in der Schmelze und in Lösungsmitteln, bilden Polymerketten ungeordnete Knäuel, die einander gegenseitig durchdringen. Die Ausdehnung eines solchen Knäuels lässt sich durch den Gyrationradius R_g beschreiben. Dieser ist als mittlerer quadratischer Abstand der Monomere an den Positionen \vec{r}_i vom Schwerpunkt \vec{r}_s der Kette definiert:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_N \langle |\vec{r}_i - \vec{r}_s|^2 \rangle \quad (2.3)$$

Im einfachsten Fall lässt sich die Konfiguration einer einzelnen Polymerkette mittels eines Random Walks ihrer N Segmente der Länge l beschreiben. Die Unterteilung der Kette kann hierbei beliebig erfolgen, solange die Segmentlänge so groß gewählt wird, dass keine Orientierungskorrelation zwischen einzelnen Segmenten besteht. Man spricht von einer idealen oder auch Gaußschen Kette, da ihr End-zu-End-Vektor \vec{R}_{ee} ebenso wie der Verbindungsvektor beliebiger Segmente einer Gaußverteilung folgt. Für den mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand ergibt sich dann $\langle R_{ee}^2 \rangle = Nl^2$ und es gilt der Zusammenhang $R_g^2 = \frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{6}$. Die Steifigkeit der Polymerkette wird häufig durch die Kuhn-Länge $b = \frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{L}$ charakterisiert, wobei L die Konturlänge der realen Kette im vollständig gestreckten Zustand bezeichnet. ^[29]

Das obige Modell vernachlässigt die endliche Ausdehnung der Monomere, aufgrund derer die Kette sich nicht selbst überschneiden kann (*Excluded Volume*). Tatsächlich lassen sich Polymere nur in zwei Spezialfällen - in der Schmelze und in so genannten Theta-Lösungsmitteln - als ideale Ketten beschreiben. Andernfalls findet man unter Berücksichtigung des Excluded-Volume-Effekts sowie der Wechselwirkung zwischen Monomeren und Lösungsmittelmolekülen, dass die Ketten in guten Lösungsmitteln sowie in verdünnten Lösungen expandieren, während sie in schlechten Lösungsmitteln zu kompakteren Strukturen zusammenfallen. ^[29,30]

2.1.2 Teilkristalline Polymere

Beim Abkühlen aus der Schmelze neigen Polymere mit linearer Struktur und regelmäßigem chemischen Aufbau zur Kristallisation. Dabei müssen sich die Ketten aus der knäuelartigen Struktur der Schmelze entwirren und regelmäßig in einer gestreckten Konformation anordnen. Da jedoch die Verschlaufungen nicht restlos aufgelöst werden können, ist eine vollständige Kristallisation nicht möglich. Stattdessen findet ein Separationsprozess statt: Kristallisationsfähige Bereiche, in denen sich die Ketten zu regelmäßigen Kristalliten zusammenfalten, werden von ungeordnet verbleibenden amorphen Bereichen getrennt. Es entstehen kristallin-amorphe Stapel, so genannte Lamellen, die wiederum übergeordnete Strukturen bilden. Polymere, die ein solches Kristallisationsverhalten zeigen, werden als teilkristallin bezeichnet. Sie weisen zwei charakteristische Temperaturen auf: die mit dem Schmelzen der Kristallite assoziierte Schmelztemperatur T_m sowie die Glasübergangstemperatur T_g , unterhalb der die amorphen Bereiche glasartig erstarren. Eine Kenngröße teilkristalliner Polymere ist die Kristallinität ϕ_c , die den Massen- oder Volumenanteil der kristallinen Bereiche bezeichnet. Sie hängt neben dem chemischen Aufbau des Polymers auch von den Kristallisationsbedingungen ab. Allgemein verringert sie sich mit zunehmender Kettenlänge. Weiterhin wird die Langperiode d_{ac} , welche die Periodizität der Lamellen angibt, sowie die Kristallitdicke d_c zur Charakterisierung genutzt. Beide nehmen mit der Kristallisationstemperatur zu. ^[29]

Polymere mit einem stark irregulären Aufbau sind nicht in der Lage zu kristallisieren und werden daher als amorph bezeichnet. Eine solche Schmelze lässt sich unterkühlen, bis sie bei der Glasübergangstemperatur T_g zu einem Glas, einem amorphen Festkörper ohne Fernordnung, erstarrt. Auch teilkristalline Polymere können vollständig in den glasartigen Zustand übergehen, vorausgesetzt sie werden so schnell abgekühlt, dass keine Ausbildung regelmäßiger Kristallite möglich ist. Beim Glasübergang handelt es sich nicht um einen thermodynamischen Phasenübergang im klassischen Sinne, da ihm keine feste Übergangstemperatur zugeordnet werden kann. T_g hängt neben dem polymerspezifischen Aufbau auch von der Kühlrate ab. ^[30,31] Abbildung 2.1 illustriert die genannten Phänomene anhand der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens und skizziert die Struktur amorpher, teilkristalliner sowie kristalliner Materialien.

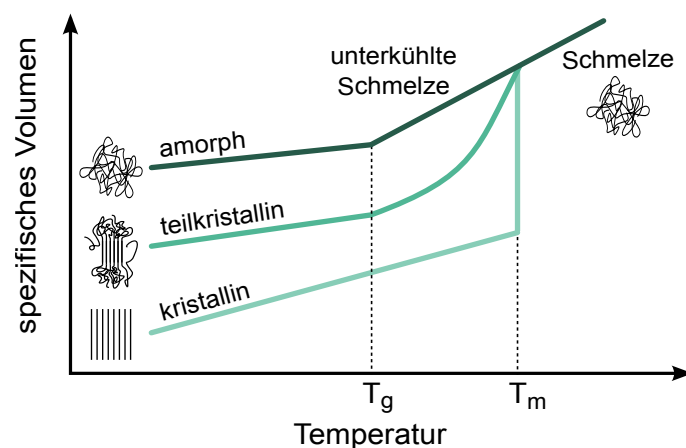


Abbildung 2.1.: Spezifisches Volumen sowie Struktur amorpher, teilkristalliner und kristalliner Materialien. T_g markiert die Glasübergangstemperatur und T_m die Schmelztemperatur. ^[29,30]

2.2 Kapillarströmung von Flüssigkeiten in zylindrischen Poren

Das Fließverhalten einer Polymerschmelze lässt sich allgemein auf makroskopische Größen wie Viskosität und Oberflächenenergie bzw. Kontaktwinkel zurückführen. Daher wird zur Beschreibung der Fließkinetik von Polymerschmelzen in Nanoporen in der Literatur üblicherweise von der klassischen Lucas-Washburn-Theorie der Kapillarströmung ausgegangen. Deren Grundzüge werden hier skizziert. Streng genommen gelten die zur Herleitung verwendeten Relationen nur für Newtonsche Flüssigkeiten, in denen die Scherspannung proportional zur Schergeschwindigkeit ist. Bei Polymerschmelzen handelt es sich jedoch um Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten, deren Viskositäten von der Schergeschwindigkeit abhängen. Zudem wäre zu erwarten, dass im Nanoporen-Confinement die mikroskopische Dynamik der Polymerketten an Relevanz gewinnt, wenn sich die Ausdehnungen von Pore und Polymer annähern. Dennoch finden sich für derartige Systeme in der Literatur überwiegend Belege für eine Anwendbarkeit der klassischen Kapillarströmungstheorie. In deren Rahmen wird jedoch meist eine starke Verlangsamung der Fließkinetik beobachtet. Details hierzu werden zusammen mit der relevanten Literatur im Kontext expliziter Messungen in Kapitel 5 diskutiert.

2.2.1 Benetzungsphänomene und Kapillardruck

Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie* bezeichnet eine grundlegende Eigenschaft von Flüssigkeiten und Festkörpern. Sie lässt sich auf die Erhöhung der freien Energie infolge der Existenz einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen zurückführen. An der Flüssig-Gas-Phasengrenze ist dies unmittelbar ersichtlich: Flüssigkeitsmoleküle nahe der Oberfläche besitzen im Vergleich zum Bulk weniger Nachbarmoleküle und folglich eine geringere Anzahl intermolekularer Bindungen. Dies führt zu einer Erhöhung der freien Energie. Daher ist die Flüssigkeit bestrebt, die Anzahl der Oberflächenmoleküle und somit die Oberfläche zu minimieren. Bei konstantem Volumen V , konstanter Temperatur T sowie konstanter Teilchenanzahl N wird die Oberflächenenergie σ_l der Flüssigkeit dann über die freie Energie F pro Flächeneinheit A definiert:

$$\sigma_l = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N} \quad (2.4)$$

Es handelt sich also um die Energie, welche benötigt wird, um die Oberfläche um eine Flächeneinheit zu vergrößern. Analog lässt sich σ_l als Kraft pro Längeneinheit verstehen, welche tangential zur Oberfläche wirkt. In diesem Zusammenhang spricht man auch von Oberflächenspannung. Für Flüssigkeiten entsprechen beide Größen einander. Obige Konzepte lassen sich unter dem Begriff der Grenzflächenenergie bzw. -spannung auf die Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten übertragen. Auch mit Festkörpern lässt sich eine Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie assoziieren. Diese entspricht im Gegensatz zu Flüssigkeiten jedoch nicht notwendigerweise der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung.^[32,33]

* Als Oberfläche wird hier die Phasengrenze zwischen einer kondensierten Phase und einem Gas bezeichnet. Der Begriff Grenzfläche bezieht sich auf die Phasengrenze zweier kondensierter Phasen.

Das Benetzungsvermögen einer Flüssigkeit auf einem festen Substrat wird anhand des Kontaktwinkels ϕ charakterisiert, den ihre Oberfläche am Kontaktpunkt gegenüber dem Substrat und der umgebenden Gasphase annimmt (siehe Abbildung 2.2 links). Im stationären Zustand setzt die Young-Gleichung diesen mit den Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien in Beziehung:

$$\sigma_l \cos(\phi) = \sigma_s - \sigma_{sl} \quad (2.5)$$

σ_l , σ_s und σ_{sl} bezeichnen die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, die Oberflächenenergie des Substrats sowie die Grenzflächenenergie der Fest-Flüssig-Grenzfläche. Ist $\sigma_s > \sigma_{sl} + \sigma_l$, tritt vollständige Benetzung auf ($\phi = 0^\circ$). Übertrifft die Oberflächenenergie des Substrats die Grenzflächenenergie der Fest-Flüssig-Grenzfläche ($\sigma_s > \sigma_{sl}$), so folgt $0 < \phi < 90^\circ$; man spricht von Teilbenetzung. Ist die Fest-Flüssig-Grenzfläche energetisch ungünstiger als die reine Substratoberfläche ($\sigma_s < \sigma_{sl}$), so ergibt sich $\phi > 90^\circ$; die Flüssigkeit benetzt das Substrat nicht.^[33]

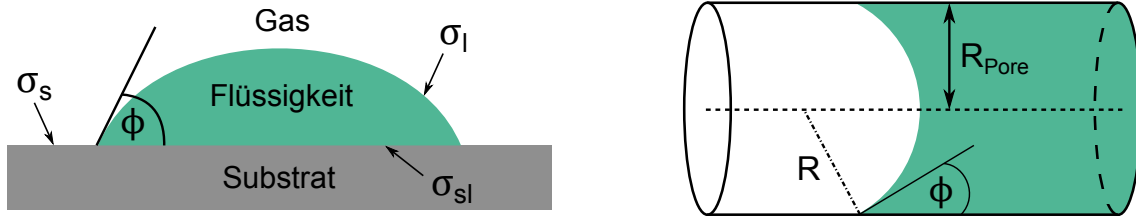


Abbildung 2.2.: Links: Kontaktwinkel ϕ zwischen Flüssigkeit und festem Substrat. Rechts: Sphärischer Meniskus (Krümmungsradius R) der Flüssigkeit in einer zylindrischen Pore mit Radius R_{pore} .^[33]

Befindet sich die Flüssigkeit nicht auf einem ebenen Substrat, sondern in einer zylindrischen Pore (Abbildung 2.2 rechts), so bildet sie aufgrund der Oberflächen- und Grenzflächenenergien einen Meniskus, d. h. eine gekrümmte Oberfläche, aus. Für ein im Gleichgewicht befindliches System geht die Krümmung einer Flüssigkeitsoberfläche mit einer Druckdifferenz ΔP zwischen Flüssigkeit und umgebender Gasphase einher. Gemäß der Young-Laplace-Gleichung gilt

$$\Delta P = \sigma_l \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.6)$$

sofern Gravitationseffekte vernachlässigt werden können. R_1 und R_2 bezeichnen die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche. Die so infolge der Bildung von Menisken auftretenden Kräfte werden auch als Kapillarkräfte bezeichnet. Für den hier illustrierten Fall eines sphärischen Meniskus gilt $R_1 = R_2 = R$ sowie der Zusammenhang $R = \frac{R_{pore}}{\cos(\phi)}$ mit dem Radius R_{pore} der Pore. Für die Druckdifferenz folgt somit

$$\Delta P = \frac{2\sigma_l \cos(\phi)}{R_{pore}}. \quad (2.7)$$

Benetzt die Flüssigkeit die Porenwände ($0 < \phi < 90^\circ$), so verursacht besagter Kapillardruck einen Anstieg der Flüssigkeit in der Pore.^[33]

2.2.2 Die Lucas-Washburn-Gleichung der Kapillarströmung

Bewegt sich eine Flüssigkeit mit Viskosität η durch eine Pore mit Radius R_{pore} , so gilt für deren Volumenstrom gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille

$$\frac{dV}{dt} = \pi R_{pore}^2 \frac{dh}{dt} = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta P}{h} R_{pore}^4. \quad (2.8)$$

$\Delta P = P_1 - P_2$ bezeichnet die Druckdifferenz, welche die Strömung antreibt, und h die Porenlänge, über welche die Druckdifferenz anliegt. Voraussetzungen für die Gültigkeit obiger Beziehung sind ein großes Aspektverhältnis der betrachteten Pore sowie das Vorliegen einer laminaren Strömung. Letztere zeichnet sich durch ein parabolisches Profil der Strömungsgeschwindigkeit aus, welche an den Porenwänden auf null abfällt (vgl. Abbildung 2.3).^[34]

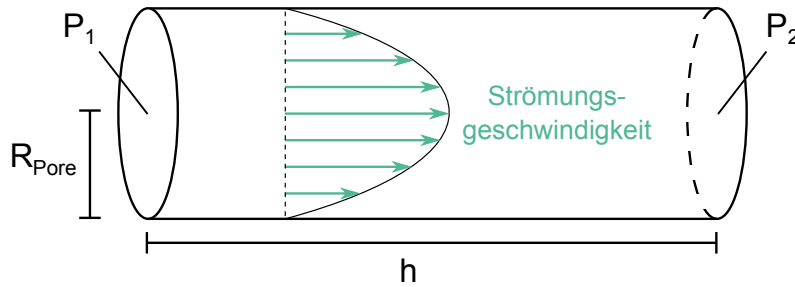


Abbildung 2.3.: Skizze einer laminaren Strömung innerhalb einer zylindrischen Pore.^[34]

Nimmt man als treibende Druckdifferenz des Volumenstroms den Kapillardruck nach Gleichung (2.7) an und setzt voraus, dass die Flüssigkeit die Porenwände benetzt, so ergibt sich für die Zeitabhängigkeit der Füllhöhe die Lucas-Washburn-Gleichung:[†]

$$h(t) = \sqrt{\frac{\sigma \cos(\phi) R_{pore}}{2\eta} t} = \sqrt{at} \quad (2.9)$$

Dabei wird $a = \frac{\sigma \cos(\phi) R_{pore}}{2\eta}$ als Füllparameter bezeichnet. Im Rahmen dieser simplen Herleitung werden Gravitationseffekte und damit der hydrostatische Druck in der Pore vernachlässigt, was auf der μm -Längenskala der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Nanoporen gerechtfertigt ist. Zudem wird vorausgesetzt, dass die Nanoporen beidseitig geöffnet sind und somit keine externe Druckdifferenz anliegt.^[35]

Ausgehend von der Lucas-Washburn-Gleichung ergibt sich die mittlere Füllgeschwindigkeit der Flüssigkeit in der Pore während eines Zeitintervalls Δt zu:

$$\bar{v}(\Delta t) = \frac{h(\Delta t)}{\Delta t} = \sqrt{\frac{a}{\Delta t}}. \quad (2.10)$$

Legt man als Zeitintervall die Dauer $\Delta t = \frac{L^2}{a}$ für eine vollständige Füllung von Poren der Länge L zugrunde, so folgt für die mittlere Füllgeschwindigkeit:

$$\bar{v}_{füll} = \frac{a}{L} \quad (2.11)$$

Der Füllparameter a kann folglich als auf die Porenlänge normierte durchschnittliche Füllgeschwindigkeit interpretiert werden.^[13]

[†] Da hier lediglich die Oberflächenspannung σ_l der Flüssigkeit von Relevanz ist, wird der Index im weiteren Verlauf der Arbeit vernachlässigt und die Bezeichnung σ verwendet.

2.3 Grundlagen der Röntgenstreuung

Als primäre Untersuchungsmethode wird in dieser Arbeit Röntgenstreuung genutzt. Der Begriff Röntgenstrahlung bezeichnet elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen von 10^{-12} m bis 10^{-8} m bzw. Energien von etwa 0.1 keV bis einigen 100 keV. In der Röntgenstreuung kommen Wellenlängen im Bereich von 1 \AA zum Einsatz, da diese in der Größenordnung der relevanten zwischenatomaren Abstände liegen. Meist wird zur Erzeugung der charakteristischen Röntgenstrahlung in Röntgenröhren die K_α -Linie einer Kupferanode ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) verwendet. Da die Energie der Röntgenstrahlung mehrere Größenordnungen über der mit dynamischen Prozessen assoziierten Energie von $k_B T$ (bei Raumtemperatur etwa 25 meV) liegt, können Phänomene wie die Brownsche Bewegung oder Formfluktuationen von Teilchen nicht aufgelöst werden.^[36]

Abbildung 2.4 zeigt ein statisches Streuexperiment: Ein Röntgenstrahl mit Wellenvektor \vec{k}_i fällt auf die Probe und wird an den Elektronen im Probenmaterial gestreut. Der gestreute Strahl besitzt den Wellenvektor \vec{k}_f . Der Streuwinkel wird mit 2θ bezeichnet.

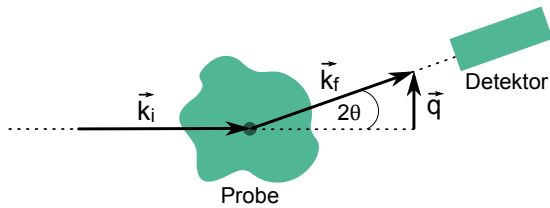


Abbildung 2.4.: Skizze eines statischen Streuexperimentes. Im Fall elastischer Streuung gilt für den Betrag des Streuvektors $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$, mit der Wellenlänge λ der Strahlung und dem Streuwinkel 2θ .^[29]

Zwischen den an verschiedenen Punkten der Probe gestreuten Strahlen kommt es zur Interferenz. Deren winkelabhängige Detektion ermöglicht es, Rückschlüsse über die Struktur (in diesem Fall die Elektronendichteverteilung) der Probe zu ziehen. Hierbei wird gewöhnlich der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ betrachtet, da dieser die Streugeometrie vollständig charakterisiert.^[36] Im Rahmen der nachfolgend dargelegten Streutheorie wird von den Annahmen ausgegangen, dass die Streuung kohärent (keine Änderung der

Phasenbeziehung zwischen einfallender und gestreuter Welle) sowie elastisch (kein Energieübertrag) ist. Zudem wird Mehrfachstreuung vernachlässigt. Letztere Annahme ist gerechtfertigt, sofern die Probendicke wesentlich geringer als die mittlere freie Weglänge der Röntgenstrahlung in der Probe ist.^[37,38]

Der einfallende Strahl sei eine ebene Welle mit Amplitude $A_i(\vec{r}, t) = A_0 e^{i(\omega t - \vec{k}_i \vec{r})}$. Nach der Streuung an einem Elektron geht die gestreute Strahlung von diesem als Kugelwelle mit der Amplitude $A_f(\vec{r}, t) = b_e A_0 e^{i(\omega t - \vec{k}_f \vec{r})}$ aus. b_e bezeichnet die Streulänge des Elektrons, die dessen Streuvermögen bezüglich unpolarisierter Röntgenstrahlung angibt und für kleine Streuwinkel etwa dem klassischen Elektronenradius r_e entspricht. Bei Streuung an zwei Elektronen mit Relativabstand \vec{r}_j entsteht eine zusätzliche Phasendifferenz $\Delta\phi = -\vec{q} \vec{r}_j$ zwischen den gestreuten Wellen. Die resultierende Amplitude der Streuung an einem Probenteilchen mit N Elektronen ergibt sich somit durch Aufsummieren aller einzelnen Streuamplituden unter Beachtung der Phasendifferenzen:

$$A(\vec{q}) = b_e A_0 \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q} \vec{r}_j} = b_e A_0 \int_V n(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.12)$$

Im letzten Schritt erfolgt der Übergang von einer diskreten zu einer kontinuierlichen Verteilung der Elektronen, welche durch die Elektronendichte $n(r)$ beschrieben wird. Da im konkreten Experiment nicht die komplexe Amplitude, sondern die reelle Intensität $I(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2$ detektiert wird, fällt der Faktor $e^{i(\omega t - \vec{k}_f \vec{r})}$ bei der Betragsbildung heraus und wird daher in Gleichung (2.12) vernachlässigt. Ferner bedeutet dies, dass bei der Messung Phaseninformationen verloren gehen, was eine direkte Rücktransformation auf die Elektronendichteverteilung i. A. ausschließt.^[36]

Die weitere Betrachtung ist zweigeteilt: Zunächst wird die Kleinwinkelstreuung erörtert. Hierbei handelt es sich um Streuprozesse mit Streuwinkeln unterhalb von 5° , welche die Untersuchung von Strukturen mit charakteristischen Längen im Bereich von 1 nm bis 100 nm ermöglichen. Da auf diesen Längenskalen eine Mittelung über eine große Anzahl an Atomen erfolgt, erfasst die Kleinwinkelstreuung die globale Form der streuenden Partikel auf Basis einer mittleren Elektronendichteverteilung. Typische Beispiele sind Polymere, Mizellen und nanoporöse Materialien. Anschließend wird die Weitwinkelstreuung behandelt. Von dieser spricht man bei Streuwinkeln ab etwa 10° . Sie eignet sich für Strukturen im Ångström-Bereich. Auf dieser Längenskala wird die explizite Anordnung der einzelnen Atome abgetastet. Ein typisches Beispiel ist die Untersuchung von Kristallstrukturen.

2.3.1 Kleinwinkelstreuung

Im Rahmen der Kleinwinkelstreuung wird die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung eines Partikels auch als dessen Formfaktor $F(\vec{q})$ bezeichnet:

$$F(\vec{q}) = \frac{A(\vec{q})}{b_e A_0} = \int_V n(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.13)$$

Anhand dessen lässt sich unmittelbar ein Grundprinzip der Röntgenstreuung illustrieren: Man betrachte ein zweiphasiges System, dessen Phasen die Elektronendichten n_1 bzw. n_2 sowie die Volumenanteile ϕ bzw. $1 - \phi$ besitzen. Der Formfaktor des Systems setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

$$F(\vec{q}) = \int_{\phi V} n_1 e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} + \int_{(1-\phi)V} n_2 e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} = \int_{\phi V} \Delta n e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} + n_2 \underbrace{\int_V e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}}_{\propto \delta(\vec{q})} \quad (2.14)$$

Es zeigt sich, dass für $\vec{q} \neq 0$ nur der Kontrast $\Delta n = n_1 - n_2$ der Elektronendichten einen Beitrag zur Streuung liefert. Die Beiträge für $\vec{q} = 0$ können im Experiment nicht beobachtet werden, da der transmittierte Primärstrahl diese überlagert. In der Regel werden sie vernachlässigt. Insbesondere folgt aus obiger Beobachtung, dass die Streuung komplementärer Strukturen identisch ist (Babinetsches Prinzip).^[39]

Nun betrachte man ein System aus N diskreten Streuern (etwa Polymermoleküle oder Mizellen) im Streuvolumen V , deren Schwerpunkte durch Vektoren \vec{r}_i bezeichnet werden. Jedes dieser Partikel besitzt einen Formfaktor nach Gleichung (2.13). Sind ihre Positionen unkorreliert, wie beispielsweise in stark verdünnten Lösungen, so sind

die an verschiedenen Partikeln gestreuten Wellen untereinander inkohärent und ihre Interferenz kann vernachlässigt werden. Die Streuintensitäten der einzelnen Partikel summieren sich einfach zur gesamten Intensität auf. Sind die Positionen der Streuer korreliert, so kann besagte Interferenz nicht vernachlässigt werden und für die Intensität ergibt sich ein komplizierterer Ausdruck. Zudem muss für den Erhalt struktureller Informationen eine Mittelung über das gesamte Ensemble an Partikeln erfolgen, was nachfolgend durch $\langle \dots \rangle$ gekennzeichnet wird. In einem ergodischen System entspricht dies einem Zeitmittel. Für die gestreute Intensität ergibt sich somit:^[39,40]

$$I(\vec{q}) \propto \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle F_i(\vec{q}) F_j^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \rangle \quad (2.15)$$

Im Fall identischer Partikel ist $F_i(\vec{q}) = F_j(\vec{q}) = F(\vec{q})$ und es erübrigt sich die Mittelung über die Formfaktoren. Die Intensität lässt sich dann schreiben als

$$I(\vec{q}) \propto N F(\vec{q})^2 \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \rangle}_{S(\vec{q})}, \quad (2.16)$$

wobei der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ definiert wird. Dieser beinhaltet die Korrelation zwischen den streuenden Teilchen. Man erkennt unmittelbar, dass im Fall unkorrelierter Teilchen die Terme für $i \neq j$ verschwinden und sich die simple Relation $S(\vec{q}) = 1$ ergibt.^[40]

Die Annahme identischer, in ihren Abmessungen gleicher Partikel ist jedoch nur selten gerechtfertigt. In der Regel variieren ihre Größen. So sind z. B. die in dieser Arbeit untersuchten zylindrischen Nanoporen polydispers im Radius. Berücksichtigt man dies, so kann die Mittelung über die Formfaktoren in Gleichung (2.15) nicht vernachlässigt werden. Stattdessen ergibt sich für die Intensität:^[41]

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &\propto \sum_{i=1}^N \langle F(\vec{q})^2 \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \langle F_i(\vec{q}) \rangle \langle F_j^*(\vec{q}) \rangle \langle e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \rangle \\ &= N \left[\langle F(\vec{q})^2 \rangle + \langle F(\vec{q}) \rangle^2 (S(\vec{q}) - 1) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Sofern man eine hinreichend konkrete Vorstellung des untersuchten Systems hat, können die Messdaten wie folgt analysiert werden: Ausgehend von einer Modellstruktur (z. B. sphärische Partikel) sowie einer Modell-Wechselwirkung (z. B. Hartekugel-Potential) zwischen den Partikeln werden Form- und Strukturfaktor des Modellsystems und aus diesen wiederum die Modellintensität berechnet. Diese wird anschließend mit der gemessenen Intensität verglichen und das Modell gegebenenfalls modifiziert. Falls die Partikelgrößen polydispers sind, muss für die Berechnung der Mittelwerte in Gleichung (2.17) eine geeignete Verteilung $f(x)$ der Partikelgrößen angenommen werden (meist eine Gauß- oder Schulz-Zimm-Verteilung). Es gilt dann:^[42]

$$\langle F(\vec{q})^2 \rangle = \int F(\vec{q}, x)^2 f(x) dx, \quad \langle F(\vec{q}) \rangle^2 = \left(\int F(\vec{q}, x) f(x) dx \right)^2 \quad (2.18)$$

Im Hinblick auf die in dieser Arbeit betrachteten Probensysteme wird nachfolgend explizit die Streuung an orientierten zylindrischen Nanoporen sowie an der lamellaren Struktur teilkristalliner Polymere thematisiert. Die Streutheorie orientierter Nanoporen wurde bereits ausführlich von Dr. Martin Engel^[28,43] erörtert. Ausgehend von dessen Ergebnissen werden hier nur die relevanten Aspekte, d. h. die Formfaktoren von Zylinder- sowie Zylinder-Schale-Partikeln, vorgestellt. Da die Nanoporen untereinander nicht korreliert sind, erübrigt sich die Betrachtung eines Strukturfaktors. Ferner werden im Rahmen der Struktur- und Fließkinetikuntersuchungen zwei weitere Modelle zur Beschreibung der beobachteten Kleinwinkelstreuung entwickelt. Diese werden später im Kontext der Messungen in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt.

Formfaktor einer zylindrischen Pore

Man betrachte die Streuung an einer zylindrischen Pore mit Elektronendichte n_{pore} , Radius R_{pore} sowie Länge L , die sich in einer umgebenden Polycarbonatmatrix mit Elektronendichte n_{PC} befinde. Gemäß dem Babinet'schen Prinzip ist dies äquivalent zur Streuung an einem deckungsgleichen Zylinder. Für die Elektronendichte gilt dann unter Verwendung von Zylinderkoordinaten (ρ, φ, z)

$$n(\vec{r}) = n_{pore} \Theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right) \Theta(R_{pore} - \rho) + n_{PC} \Theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right) \Theta(\rho - R_{pore}), \quad (2.19)$$

mit der Heaviside-Funktion Θ . Hierbei wird der Koordinatenursprung aus Symmetriegründen in das Zentrum der Pore gelegt. Der Formfaktor berechnet sich dann nach Gleichung (2.13) zu

$$F(\vec{q}) = \Delta n \int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_{pore}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rho \, d\rho d\varphi dz, \quad (2.20)$$

wobei gemäß Gleichung (2.14) lediglich die Elektronendichtedifferenz $\Delta n = n_{pore} - n_{PC}$ zwischen Pore und Matrix berücksichtigt werden muss.^[28,43]

Für die weitere Berechnung muss der Streuvektor $\vec{q} = q_x \vec{e}_x + q_y \vec{e}_y + q_z \vec{e}_z$ bezüglich des verwendeten Koordinatensystems parametrisiert werden. Die Streugeometrie ist in Abbildung 2.5 skizziert. Das Zylinderkoordinatensystem ist fest in der Mitte der Pore verankert. Diese kann gegenüber dem Primärstrahl beliebig gedreht sein, was durch den Drehwinkel γ gekennzeichnet wird. Da man sich im Bereich sehr kleiner Streuwinkel bewegt, liegt der Streuvektor \vec{q} näherungsweise in der Ebene des Detektors. α gibt dessen Winkel bezüglich der Horizontalen in der Detektorebene an. Aus geometrischen Überlegungen sowie unter Ausnutzung der Kleinwinkelnäherung ($\sin(\theta) \approx 0, \cos(\theta) \approx 1$) lässt sich dann ableiten:^[28,43]

$$q_x = q [\cos(\alpha) \cos(\gamma) \cos(\theta) + \sin(\gamma) \sin(\theta)] \approx q \cos(\alpha) \cos(\gamma) \quad (2.21)$$

$$q_y = -q \sin(\alpha) \cos(\theta) \approx -q \sin(\alpha) \quad (2.22)$$

$$q_z = q [\cos(\alpha) \sin(\gamma) \cos(\theta) - \cos(\gamma) \sin(\theta)] \approx q \cos(\alpha) \sin(\gamma) \quad (2.23)$$

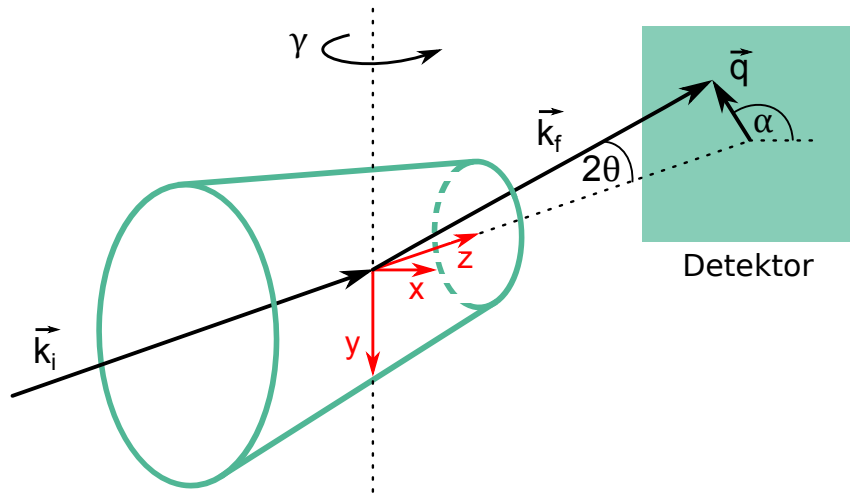


Abbildung 2.5.: Streugeometrie einer orientierten zylindrischen Pore. γ bezeichnet den Drehwinkel der Pore gegenüber dem Primärstrahl und α den Winkel des Streuvektors gegenüber der Detektor-Horizontalen.^[28]

Die resultierende Streuung hängt somit maßgeblich von der Orientierung der Pore bezüglich des Primärstrahls ab. Dies hat zur Folge, dass sich im Fall nicht perfekter paralleler Ausrichtung von Zylinderachse und Primärstrahl stark anisotrope Streubilder ergeben. Der Formfaktor selbst kann nur für einige Spezialfälle analytisch berechnet werden. Aufgrund der Geometrie des Experiments wird in dieser Arbeit nur die Streuung in vertikaler Detektorrichtung ($\alpha = 90^\circ$ bzw. $\alpha = 270^\circ$, γ beliebig) betrachtet. In diesem Fall ergibt die weitere Berechnung von Gleichung (2.20) unter Verwendung von (2.21)-(2.23) (vgl. Anhang A.1):^[28,43]

$$F(q) = 2\pi L \Delta n R_{\text{Pore}} \frac{J_1(q R_{\text{Pore}})}{q} \quad (2.24)$$

Dabei bezeichnet J_1 die Besselfunktion erster Ordnung. Eine grafische Darstellung des Formfaktors zeigt Abbildung 2.6.

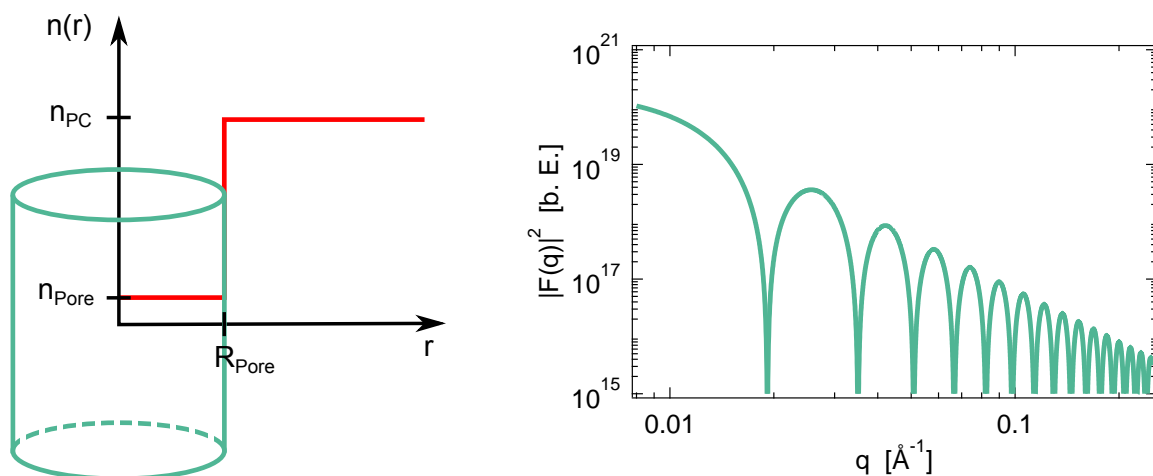


Abbildung 2.6.: Elektronendichteverteilung (links) sowie Streuintensität (rechts) einer zylindrischen Pore für $R_{\text{Pore}} = 20 \text{ nm}$, $L = 30 \mu\text{m}$, $n_{\text{Pore}} = 0 \frac{\text{e}}{\text{nm}^3}$ sowie $n_{\text{PC}} = 380 \frac{\text{e}}{\text{nm}^3}$.

Formfaktor einer Pore mit einer beliebigen Anzahl an Schalen

Die Berechnung des Formfaktors kann unmittelbar für den Fall einer zylindrischen Pore mit beliebig vielen umgebenden Schalen modifiziert werden. Die Pore besitze den Radius R_{pore} , die Länge L sowie die Elektronendichte n_{pore} . Sie sei umgeben von m aufeinanderfolgenden Schalen mit Elektronendichten n_1, \dots, n_m und Schalendicken $\delta_1, \dots, \delta_m$. Die zugehörigen Schalenradien sind $R_1 = R_{pore} + \delta_1$, $R_2 = R_1 + \delta_2, \dots, R_m = R_{m-1} + \delta_m$. Die mehrschalige Pore befinde sich wiederum in einer Polycarbonatmatrix mit Elektronendichte n_{PC} . Zur Veranschaulichung sei auf die ausführlichere Betrachtung in Anhang A.1 verwiesen. Erneut wird nur der Spezialfall $\alpha = 90^\circ$ bzw. $\alpha = 270^\circ$ betrachtet. Für den Formfaktor gilt dann: ^[28,43]

$$\begin{aligned} F(q) = & 2\pi L (n_{pore} - n_1) R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q} \\ & + 2\pi L (n_1 - n_2) R_1 \frac{J_1(qR_1)}{q} + \dots \\ & + 2\pi L (n_m - n_{PC}) R_m \frac{J_1(qR_m)}{q} \end{aligned} \quad (2.25)$$

In der vorliegenden Arbeit werden die Nanoporen mittels Atomlagenabscheidung mit einer SiO_2 -Schicht der Dicke δ_{SiO_2} versehen. Diese besitzt die Elektronendichte n_{SiO_2} sowie den Radius $R_{\text{SiO}_2} = R_{pore} + \delta_{\text{SiO}_2}$. In diesem Fall ist nur eine einzige Schale zu berücksichtigen und der Formfaktor aus Gleichung (2.25) reduziert sich auf zwei Terme:

$$\begin{aligned} F(q) = & 2\pi L (n_{pore} - n_{\text{SiO}_2}) R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q} \\ & + 2\pi L (n_{\text{SiO}_2} - n_{PC}) (R_{pore} + \delta_{\text{SiO}_2}) \frac{J_1(q(R_{pore} + \delta_{\text{SiO}_2})))}{q} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Eine grafische Darstellung des Formfaktors findet sich in Abbildung 2.7.

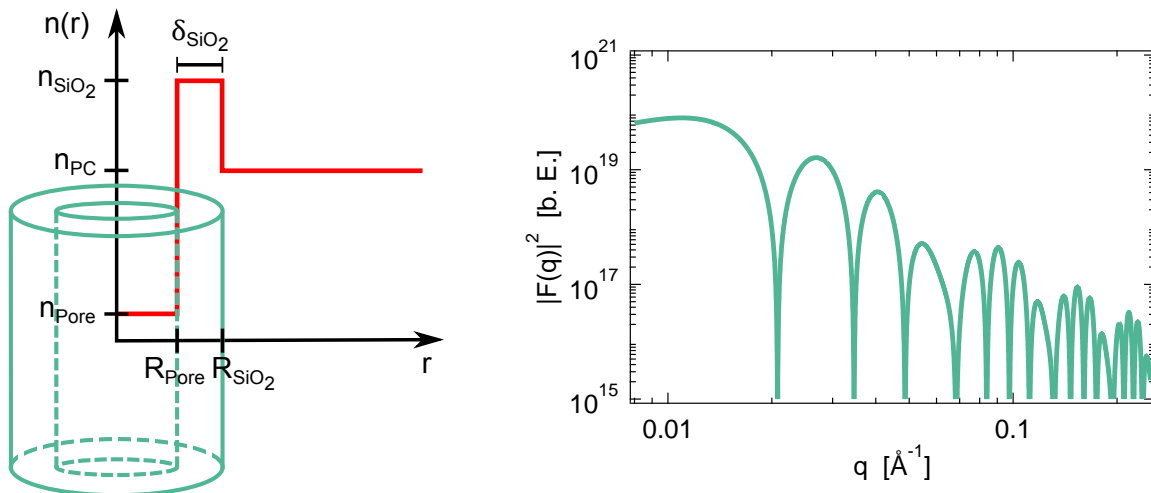


Abbildung 2.7.: Elektronendichteverteilung (links) sowie Streuintensität (rechts) einer zylindrischen Pore mit Schale für $R_{pore} = 20 \text{ nm}$, $\delta_{\text{SiO}_2} = 10 \text{ nm}$, $L = 30 \mu\text{m}$, $n_{pore} = 0 \frac{e}{\text{nm}^3}$, $n_{\text{SiO}_2} = 600 \frac{e}{\text{nm}^3}$ sowie $n_{PC} = 380 \frac{e}{\text{nm}^3}$. Im Vergleich zum Formfaktor einer einfachen Pore tritt hier eine Modulation durch eine überlagerte Oszillation auf.

Streuung an der lamellaren Struktur teilkristalliner Polymere

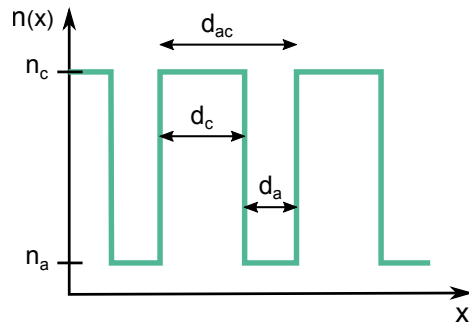


Abbildung 2.8.: Elektronendichteverteilung idealer Lamellen. n_c und n_a bzw. d_c und d_a bezeichnen die Elektronendichte bzw. Dicke der kristallinen und amorphen Phase. Die Langperiode ist d_{ac} .

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, besitzen teilkristalline Polymere eine lamellare Struktur. Abbildung 2.8 illustriert den eindimensionalen Idealfall einer solchen. Die periodische Elektronendichteverteilung $n(x)$ der Lamellen lässt sich in eine Faltung zweier Funktionen zerlegen:

$$n(x) = n_p(x) * z(x) \quad (2.27)$$

Dabei stellt die Funktion $z(x)$ eine Summe von Delta-Funktionen mit Periode d_{ac} dar und $n_p(x)$ gibt die Elektronendichteverteilung innerhalb einer einzelnen Periode an:

$$n_p(x) = \begin{cases} n_a + \Delta n & \text{für } |x| < \frac{d_c}{2} \\ n_a & \text{für } |x| > \frac{d_c}{2} \end{cases} \quad (2.28)$$

$\Delta n = n_c - n_a$ bezeichnet die Elektronendichtedifferenz der kristallinen und amorphen Bereiche. Nach Gleichung (2.12) ergibt sich die Streuamplitude durch eine Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung. Da nach dem Faltungstheorem gilt, dass die Fouriertransformierte zweier miteinander gefalteter Funktionen das Produkt der Fouriertransformierten der einzelnen Funktionen ist, folgt für die gestreute Intensität:

$$I(q) = |A(q)|^2 \propto |F(q)|^2 Z(q) \quad (2.29)$$

Bei $Z(q)$ handelt es sich um das Quadrat der Fouriertransformierten der Funktion $z(x)$, welches wiederum selbst eine Summe von Delta-Funktionen ergibt, jedoch mit Periode $\frac{2\pi}{d_{ac}}$ im reziproken Raum. Für den Formfaktor lässt sich berechnen:

$$|F(q)|^2 = (\Delta n)^2 \frac{4}{q^2} \sin^2\left(\frac{d_c q}{2}\right) \quad (2.30)$$

Die gestreute Intensität besteht somit aus einer Reihe von Bragg-Peaks an den Positionen $q = l \frac{2\pi}{d_{ac}}$ mit $l \in \mathbb{N}$. Für die Höhe der Peaks gilt $I\left(l \frac{2\pi}{d_{ac}}\right) \propto (\Delta n)^2 d_{ac}^2 \frac{\sin^2(l\pi\phi_c)}{l^2}$, wobei $\phi_c = \frac{d_c}{d_{ac}}$ die Kristallinität bezeichnet.^[36]

Es ist jedoch zu erwarten, dass die Lamellen in einer realen Probe nicht der zuvor beschriebenen idealisierten Struktur entsprechen. So führen Imperfektionen in der Elektronendichteverteilung, beispielsweise durch Variation der Lamellendicken, zu einer Reduktion der Höhe sowie einer Verbreiterung der beobachteten Peaks. Nimmt man hierbei an, dass die Dicken d_c und d_a jeweils Gaußverteilungen mit Standardabweichungen σ_c bzw. σ_a folgen, so ergibt sich für die Peakhöhen der modifizierte Ausdruck

$$I\left(l \frac{2\pi}{d_{ac}}\right) \propto (\Delta n)^2 \frac{d_{ac}^4}{l^4} \frac{\sin^2(l\pi\phi_c)}{(\sigma_c^2 + \sigma_a^2)}. \quad (2.31)$$

Obenstehende Relation kann genutzt werden, um in einer Messung aus dem Verhältnis der Höhen aufeinanderfolgender Peaks die Kristallinität einer Probe zu bestimmen.^[36]

2.3.2 Weitwinkelstreuung an kristallinen Strukturen

Der Grundbaustein eines Kristalls wird als Elementarzelle bezeichnet. Diese kann durch drei Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 beschrieben werden, deren Beträge den jeweiligen Kantenlängen der Zelle entsprechen. Die Winkel zwischen den Basisvektoren sind $\alpha = \angle(b, c)$, $\beta = \angle(c, a)$ und $\gamma = \angle(a, b)$. Jede Elementarzelle enthält ein oder mehrere Atome. Der gesamte Kristall lässt sich dann durch eine periodische Anordnung der Elementarzelle und der darin enthaltenen Atome auf einem zugrunde liegenden Gitter beschreiben. Dessen Gittervektoren haben die Form $\vec{r}_{pqr} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 + r\vec{a}_3$, mit $p, q, r \in \mathbb{Z}$. Aufgrund dieser periodischen Struktur lässt sich die Elektronendichteverteilung $n(\vec{r})$ eines Kristalls analog zu den zuvor betrachteten lamellaren Strukturen in eine Faltung zweier Funktionen zerlegen:

$$n(\vec{r}) = n_{EZ}(\vec{r}) * z(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Hierbei bezeichnet $n_{EZ}(\vec{r})$ die Elektronendichteverteilung innerhalb der Elementarzelle und $z(\vec{r})$ eine Summe von Delta-Funktionen an den Gitterpunkten.^[41]

Nun betrachte man die Streuung an einem unendlich ausgedehnten Kristall mit der zuvor beschriebenen Struktur. Nach Gleichung (2.12) erhält man die gestreute Amplitude durch eine Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung in Gleichung (2.32). Unter Verwendung des Faltungstheorems erhält man für die Streuamplitude:

$$A(\vec{q}) \propto \mathcal{F}[n_{EZ}(\vec{r}) * z(\vec{r})](\vec{q}) = F(\vec{q})Z(\vec{q}) \quad (2.33)$$

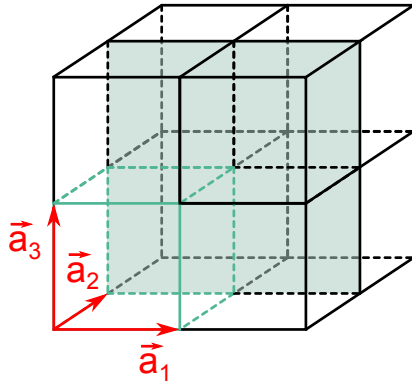
Dabei ist $F(\vec{q}) = \mathcal{F}[n_{EZ}(\vec{r})](\vec{q}) = \int_{V_{EZ}} n_{EZ}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}$, wobei die Integration über das Volumen V_{EZ} der Elementarzelle erfolgt. Man bezeichnet $F(\vec{q})$ als den Strukturfaktor der Elementarzelle. Bei $Z(\vec{q}) = \mathcal{F}[z(\vec{r})](\vec{q})$ handelt es sich um die Fouriertransformierte eines Gitters, welche wiederum ein Gitter im reziproken Raum darstellt und dementsprechend als reziprokes Gitter bezeichnet wird.^[36,41] Das reziproke Gitter ist ein grundlegendes Konzept der Streuung an Kristallen. Seine Gittervektoren werden mit $\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$ bezeichnet, wobei $h, k, l \in \mathbb{Z}$. Dabei gelten nachfolgende Zusammenhänge zwischen den Basisvektoren \vec{a}_i^* und \vec{a}_i des reziproken bzw. realen Gitters:

$$\vec{a}_i^* = \frac{2\pi}{V_{EZ}}(\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \quad \text{und} \quad \vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.34)$$

Jeder reziproke Gittervektor \vec{r}_{hkl}^* charakterisiert eine Schar von Ebenen (hkl) im Kristall, auf denen er senkrecht steht. Für den Abstand d_{hkl} dieser Ebenen gilt:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{r}_{hkl}^*|} \quad (2.35)$$

Die Werte (hkl) werden als Millersche Indizes bezeichnet.^[41,44] Abbildung 2.9 illustriert die genannten Konzepte beispielhaft für ein kubisch primitives Kristallgitter.



$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}_3 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Abbildung 2.9.: Kubisch primitives Kristallgitter mit Kantenlänge a . Die Elementarzelle sowie die Basisvektoren \vec{a}_i sind hervorgehoben. Beim reziproken Gitter handelt es sich ebenfalls um ein einfach kubisches Gitter mit Kantenlänge $\frac{2\pi}{a}$. Zudem ist beispielhaft die (010)-Ebene gekennzeichnet, auf welcher der Vektor $\vec{r}_{010}^* = 0 \cdot \vec{a}_1^* + 1 \cdot \vec{a}_2^* + 0 \cdot \vec{a}_3^*$ senkrecht steht. ^[44]

Für die Streuung am Gitter bedeutet Gleichung (2.33) konkret, dass es nur Intensitätsbeiträge an Punkten des reziproken Gitters gibt, d. h. wenn die Bedingung $\vec{q} = \vec{r}_{hkl}^*$ erfüllt ist. Zusammen mit dem Betrag des Streuvektors $|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ lässt sich aus dieser Bedingung in Kombination mit Gleichung (2.35) die Beziehung

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad (2.36)$$

ableiten. Dies ist die bekannte Bragg-Bedingung. ^[44] Folglich lässt sich aus der Information, unter welchen Winkeln Streuung auftritt, die Geometrie der Elementarzelle bestimmen. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe werden dabei durch den Strukturfaktor $F(\vec{q})$ moduliert. ^[36] Es genügt, dessen Wert lediglich an Punkten des reziproken Gitters explizit zu berechnen. Hierbei bietet es sich an, den Ortsvektor \vec{r} der Elektronen innerhalb der Elementarzelle aufzuteilen in $\vec{r} = \vec{r}_i + \vec{r}'$. Dabei geben $\vec{r}_i = x_i \vec{a}_1 + y_i \vec{a}_2 + z_i \vec{a}_3$ und \vec{r}' die Lage der N Atome in der Einheitszelle sowie den Relativabstand zwischen Atomen und Elektronen an. Dann erhält man

$$F(\vec{r}_{hkl}^*) = F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i e^{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}, \quad (2.37)$$

wobei der atomare Streufaktor $f_i = \int_{V_i} n_i(\vec{r}') e^{-i\vec{q}\vec{r}'} d\vec{r}'$ eingeführt wird mit dem Atomvolumen V_i und der entsprechenden Elektronendichte n_i . Dieser beinhaltet die für jedes Atom spezifische Streuung an dessen Elektronen, sodass in Gleichung (2.37) lediglich die Positionen der Atome innerhalb der Elementarzelle berücksichtigt werden müssen. ^[41,44] Durch Analyse der Reflex-Intensitäten und das Ausbleiben bestimmter Reflexe kann man somit Aussagen über die Anordnung der Atome in der Elementarzelle erhalten. Beispielsweise findet man, dass für kubisch raumzentrierte Gitter die Intensität von Reflexen mit ungerader Summe $h + k + l$ unterdrückt wird. Ferner lassen sich aus der Verbreiterung von Reflexen Informationen über Defekte in der Kristallstruktur sowie Kristallitgrößen ermitteln. ^[36]



3 Probensysteme und experimentelle Methoden

Dieses Kapitel stellt die verwendeten Probensysteme (Abschnitt 3.1) sowie die experimentellen Methoden für deren Untersuchung (Abschnitt 3.2) vor.

3.1 Probensysteme

Zunächst werden in Abschnitt 3.1.1 der Herstellungsprozess sowie relevante Eigenschaften der als einschränkende Geometrie genutzten ionenspurgeätzten Nanoporen erörtert. Anschließend gibt Abschnitt 3.1.2 einen kurzen Überblick über die als Modellsystem verwendeten Polymere Polyethylenglycol und Polydimethylsiloxan, deren Verhalten im Confinement der Nanoporen untersucht wird.

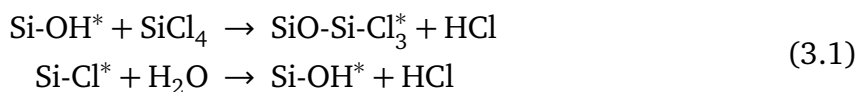
3.1.1 Ionenspurgeätztes Polycarbonat (ITPC) als Confinement

Als Confinement kommen in dieser Arbeit zylindrische Nanoporen in ionenspurgeätztem Polycarbonat (*Ion Track Etched Polycarbonate*, ITPC) zum Einsatz. Eine Vielzahl an Literatur zeigt, dass durch die Bestrahlung polymerer Materialien mit schweren Ionen sowie anschließendes Freiätzen der Ionenspuren Poren mit einer äußerst wohldefinierten Geometrie sowie Radien im Bereich von etwa 5 nm bis 100 nm hergestellt werden können.^[20,23,24] Derartige Nanoporen wurden bereits erfolgreich als Templates für die Herstellung nanostrukturierter Materialien eingesetzt.^[6–8,21,22]

Das Ausgangsmaterial für die Erzeugung der Nanoporen sind 30 μm dicke Folien aus Bisphenol-A-Polycarbonat (Makrofol, Covestro). Diese werden am UNILAC-Linearbeschleuniger des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung in Darmstadt durch Au^{25+} -Ionen mit einer Energie von $11.1 \frac{\text{MeV}}{\text{Nukleon}}$ und einer nominellen Spurdichte von 10^9 cm^{-2} bestrahlt. Hierzu werden runde Folienstücke mit einem Durchmesser von 50 mm ausgestanzt und in eine Halterung senkrecht zum Ionenstrahl eingeklemmt, auf welche die Ionen lateral stochastisch verteilt auftreffen. Die Folien selbst sowie deren Bestrahlung werden von Dr. Mercedes Alicia Carrillo Solano und Dr. Maria Eugenia Toimil Molares (AG Prof. Dr. Christina Trautmann, GSI) zur Verfügung gestellt. Beim Durchgang durch die Folien geben die Ionen ihre Energie in Form elektronischer Anregungen und Ionisationsprozesse ab. Da die involvierten Energien die Stärke der kovalenten Kettenbindungen im polymeren Folienmaterial um Größenordnungen übersteigen, werden diese aufgebrochen und es kommt zu komplexen sekundären Prozessen seitens der freigesetzten Abbauprodukte.^[45] Infolgedessen entstehen Ionenspuren mit Durchmessern von wenigen Nanometern, in denen das Folienmaterial stark geschädigt ist. Die Spurdichte der Ionen und folglich die Porendichte wird empirisch so gewählt, dass im Rahmen aller verwendeten Messmethoden ein hinreichend starkes Messsignal resultiert, jedoch gleichzeitig eine möglichst geringe Überlappung von Poren auftritt.

Die Ionenspuren zeigen im Vergleich zum umgebenden Material eine erhöhte Anfälligkeit für chemische Ätzprozesse.^[46] Diese Selektivität kann durch eine UV-Bestrahlung der Folie im Anschluss an den Ionenbeschuss erhöht werden, was zugleich die spätere Polydispersität der Porenradien senkt.^[24,47] Die genauen Mechanismen dieser Behandlung sind jedoch nicht bekannt. Folglich werden die Vorder- und Rückseiten aller Folien je 1 h mit einer UV-Lampe (365 nm, 15 W, Abstand ca. 45 cm) bestrahlt. Beidseitig geöffnete zylindrische Nanoporen werden anschließend erzeugt, indem das geschädigte Material aus den Ionenspuren mittels Natronlauge ($6 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$) herausgeätzt wird. Hierbei sind die Ätzzeit sowie die Konzentration der Natronlauge entscheidend für den resultierenden Porenradius. Damit ein möglichst breites Spektrum an Porenradien für Versuchsreihen zur Verfügung steht, werden im Verlauf der Arbeit mehrere Chargen an Folien mit Ätzzeiten zwischen 69 s und 872 s präpariert, was Radien zwischen 16.8 nm und 221.5 nm entspricht. Da das Ätzen manuell mit einer Stoppuhr erfolgt, sind die Ätzzeiten mit einer Ungenauigkeit von etwa 4 s behaftet. Eine Reinigung in drei aufeinanderfolgenden Wasserbädern mit destilliertem Wasser beendet den Ätzprozess und entfernt alle Reste der Natronlauge. Zuletzt werden die Folien unter einem Vakuum von 25 mbar bei einer Temperatur von 45°C für 24 h getrocknet. Die hydrophobe Porenoberfläche der fertiggestellten Proben ist infolge der Präsenz ionisierbarer Carboxylatgruppen ($-\text{COO}^-$) schwach geladen.^[48] Ferner stellt sich heraus, dass die resultierende Porendichte von der nominellen Spurdichte der Ionen abweicht. Die tatsächliche Porendichte wird von M.Sc. Mathias Diefenbach (AG Prof. Dr. Matthias Rehahn, TU Darmstadt) mittels Konfokalmikroskopie zu $(3.95 \pm 0.20) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ bestimmt.^[49]

Um den Proben eine wohldefinierte und temperaturbeständige Oberfläche zu verleihen, werden sie nach dem Ätzen mittels Atomlagenabscheidung (*Atomic Layer Deposition*, ALD) mit Siliciumdioxid (SiO_2) beschichtet. Es ist bekannt, dass sich auf diese Art eine äußerst kontrollierte und homogene Beschichtung insbesondere der einzelnen Nanoporen selbst realisieren lässt.^[26,50] Die ALD-Prozesse werden von Dr. Philip Ruff sowie M.Sc. Jun Shen (AG Prof. Dr. Christian Hess, TU Darmstadt) durchgeführt. Die dabei genutzte chemische Reaktion $\text{SiCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{HCl}$ wird in zwei Halbreaktionen unterteilt:



In diesen reagiert jeweils ein gasförmiger Precursor mit einer funktionellen Oberflächengruppe (durch * markiert), bis alle anfänglichen durch die neuen funktionellen Gruppen ersetzt sind. Ein kontrolliertes Wachstum atomarer SiO_2 -Lagen wird dann durch eine alternierende Durchführung beider Halbreaktionen erreicht.^[51]

Für den ALD-Prozess kommt ein speziell angefertigter Reaktor aus Edelstahl zum Einsatz, der bei einem Druck von 1.7 mbar und einer Substrattemperatur von 55°C betrieben wird. Weitere Details des Aufbaus finden sich in der Literatur.^[50] Siliciumtetrachlorid (Sigma-Aldrich, 99.9%) sowie destilliertes Wasser werden als Precursor kontrolliert in die 3 l fassende Reaktionskammer verdampft. Die Ventilöffnungszeit beträgt jeweils 0.1 s. Der ALD-Prozess umfasst eine alternierende Exposition der Precursor von je 60 s. Als Katalysator wird Pyridin (99.8%, Sigma-Aldrich) verwendet und vor jeder Precursor-Exposition in den Reaktor eingespeist. Eine Spülung der Kammer mit Stickstoff (99.999%, $200 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$) für 60 s beendet die Reaktion. Die Wachstumsrate der

SiO₂-Schicht beträgt 1.8 Å je Zyklus.^[52] Um eine nominelle Schichtdicke von 10 nm zu erreichen, werden 56 ALD-Zyklen durchgeführt. Dabei wandelt sich mit zunehmender Schichtdicke der Charakter der Porenoberfläche von hydrophob zu hydrophil.^[50]

Die verwendeten Chargen an Nanoporen werden in Kapitel 4 charakterisiert. Tabelle 3.1 listet wichtige Materialeigenschaften der ITPC-Proben auf und Abbildung 3.1 zeigt eine Skizze des Herstellungsprozesses sowie den Dünnschnitt einer fertigen Probe.

Tabelle 3.1.: Materialeigenschaften der ITPC-Folien sowie der SiO₂-Beschichtung.

			Polycarbonat	SiO ₂
Monomergewicht	M_m	$\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]$	254.00 ^[53]	60.09 ^[54]
Massendichte	ρ	$\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$	1.20 ^[53]	2.20 – 2.65 ^[54]
Elektronendichte	n_e	$\left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3}\right]$	380 ^[50]	560 – 610 ^[50]

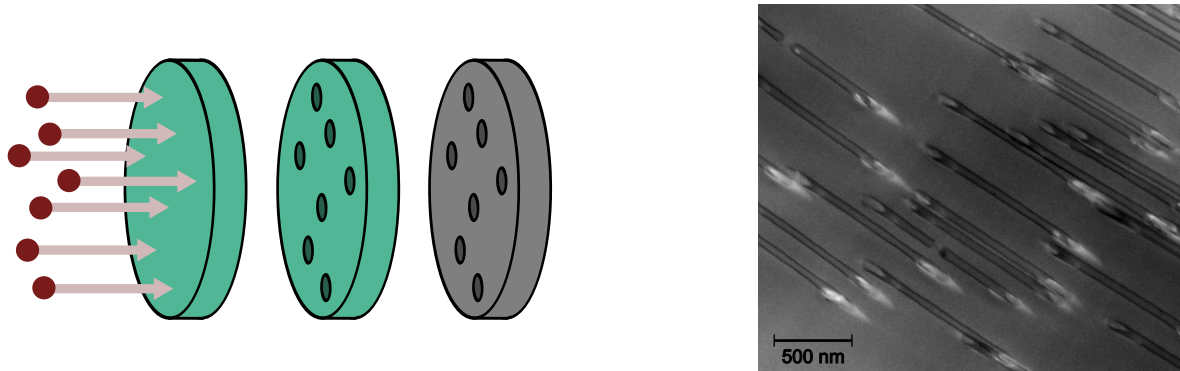


Abbildung 3.1.: Links: Skizze des ITPC-Herstellungsprozesses (Ionen-Beschuss, Freiätzen der Ionenspuren sowie ALD-Beschichtung). Rechts: Schräger Mikrotom-Dünnschnitt beschichteter Nanoporen, durchgeführt von Dr. Michael Appold (AG Prof. Dr. Matthias Rehahn, TU Darmstadt). Dieser zeigt die gute Parallelität sowie Einheitlichkeit der Nanoporen. Die SiO₂-Beschichtung ist als dunkle Umrandung der Poren zu erkennen.

3.1.2 Polymere - Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polyethylenglycol (PEG)

Zur Untersuchung der Fließkinetik sowie der Struktur von Polymeren im Confinement der ITPC-Nanoporen müssen jeweils geeignete Proben ausgewählt werden. Für ersteren Aspekt ist das Vorliegen einer möglichst homogenen Schmelze erstrebenswert, für zweiten hingegen eine simple und stark ausgeprägte Strukturbildung.

Polydimethylsiloxan (PDMS)

Für die Untersuchung der Fließkinetik wird als Modellsystem das Homopolymer Polydimethylsiloxan (PDMS) verwendet. Abbildung 3.2 links stellt dessen Struktur dar. PDMS zählt zu den wichtigsten und am besten untersuchten kommerziell erhältlichen Siliconen. Es findet eine Vielzahl von Anwendungen beispielsweise in der Nano-Fertigungstechnologie, der Herstellung von Biomaterialien sowie in Oberflächenbeschichtungen. Seine spezifische Kombination der elektronischen sowie geometrischen

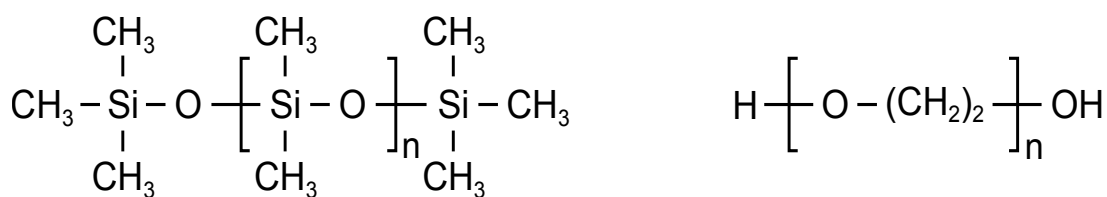


Abbildung 3.2.: Struktur der Homopolymere Polydimethylsiloxan (PDMS, links) und Polyethylenglycol (PEG, rechts).^[29]

Eigenschaften der Silicium-Sauerstoff- und Silicium-Kohlenstoff-Bindungen verleiht dem Polymer einzigartige chemische und physikalische Charakteristika: So zeichnet sich PDMS u. a. durch seine chemische Reaktionsträgheit, seine thermische Stabilität, seine gute Biokompatibilität sowie seine niedrige Oberflächenspannung aus.^[53,55] Da PDMS zudem eine sehr niedrige Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur von -44°C bzw. -123°C besitzt, liegt es über einen großen Bereich an Molekulargewichten bei Raumtemperatur als homogene Schmelze vor.^[53,56] Dies ermöglicht zum einen eine leichte Handhabung der Fließkinetik-Messungen und zum anderen eine simple Variation der Viskosität sowie des Gyrationradius.

Es werden Proben mit vier verschiedenen Polymerisationsgraden und somit auch variierenden Viskositäten und Gyrationradien untersucht: PDMS mit einem Molekulargewicht von $M_w = 16000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ wird von Fluka erworben; die Molekulargewichte $M_w = 28000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $M_w = 63000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ sowie $M_w = 139000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ stammen von Alfa Aesar. Eine Übersicht relevanter Materialeigenschaften der Proben findet sich in Tabelle 3.2. Da die Infiltration der PDMS-Schmelzen in die Nanoporen im Rahmen zeitaufgelöster SAXS-Messungen stattfindet, wird die Probenpräparation im Kontext der Messungen in Kapitel 5 beschrieben.

Tabelle 3.2.: Materialeigenschaften der PDMS-Proben (auf Raumtemperatur bezogen). * vom Hersteller gemessen; [†] berechnet über $\rho_e = \frac{Z_m \rho N_A}{M_m}$ mit der Elektronenanzahl Z_m ; * gemessen mit Kontaktwinkelmessgerät OCA 15EC (DataPhysics Instruments)

		PDMS 139k	PDMS 63k	PDMS 28k	PDMS 16k
Molekulargewicht	$M_w \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	139000	63000	28000	16000
Monomergewicht	$M_m \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	74.15 ^[53]	74.15 ^[53]	74.15 ^[53]	74.15 ^[53]
Massendichte	$\rho \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	0.977*	0.974*	0.971*	0.971*
Elektronendichte	$n \left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3} \right]$	317 [†]	316 [†]	316 [†]	315 [†]
dynamische Viskosität	$\eta \left[\text{Pa s} \right]$	$96.2 \pm 9.6^*$	$9.6 \pm 1.0^*$	$0.98 \pm 0.10^*$	$0.35 \pm 0.04^*$
Oberflächen- spannung	$\sigma \left[\frac{\text{mN}}{\text{m}} \right]$	$21.2 \pm 2.1^{[57]}$	$21.2 \pm 2.1^{[57]}$	$21.1 \pm 2.1^{[57]}$	$21.0 \pm 2.1^{[57]}$
Gyrationradius	$R_g \left[\text{nm} \right]$	11.7 ^[58]	7.7 ^[58]	5.0 ^[58]	3.7 ^[58]
Kontaktwinkel auf beschichtetem PC	$\phi \left[^\circ \right]$	$21 \pm 5^*$	$12 \pm 5^*$	$12 \pm 5^*$	$12 \pm 5^*$

Polyethylenglycol (PEG)

Zur Strukturuntersuchung wird als Modellsystem das teilkristalline Homopolymer Polyethylenglycol (PEG) ausgewählt. Dieses besitzt einen vergleichsweise simplen Aufbau (dargestellt in Abbildung 3.2 rechts) und zählt zu den am besten untersuchten synthetischen Polymeren. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit sowie seiner hervorragenden Biokompatibilität findet es vorrangig Anwendung in Kosmetika und im pharmazeutischen Kontext (u. a. in Wirkstoffapplikationssystemen, in Biosensoren und in der biotechnologischen Gewebeparbeitung).^[59] Allgemein weist PEG eine hohe Kristallinität auf und kristallisiert in einer ausgeprägt lamellaren Struktur, die für niedrige Polymerisationsgrade kaum von den Kristallisationsbedingungen abhängt.^[60]

PEG mit einem Molekulargewicht von $M_w = 1500 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und einer Polydispersität von 1.1 wird von Alfa Aesar erworben. Dessen Massendichte beträgt $\rho_{\text{PEG}} = 1.21 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.^[53] Die ausgebildeten Lamellen besitzen eine Langperiode von ungefähr 10.4 nm^* , sodass zu erwarten ist, dass die ITPC-Nanoporen ein signifikantes Confinement für die Strukturbildung darstellen. Der niedrige Schmelzpunkt von 49°C^\dagger ermöglicht eine unkomplizierte Handhabung der Schmelzinfiltration in die Nanoporen, ohne diese thermisch zu beschädigen[‡]: Eine geringe Menge des Polymers wird auf der jeweiligen ITPC-Folie platziert und in einem Vakuumofen bei 25 mbar und 65°C für 20 h infiltriert. Eine komplette Benetzung der Folie wird sichergestellt. Nach Abschluss des Füllprozesses werden die Proben aus dem Ofen entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Überschüssiges Polymer auf der Folienoberfläche wird mittels eines scharfen Skalpell sowie durch anschließendes Polieren mit einem weichen Tuch entfernt. Die Struktur des PEGs im Confinement der Nanoporen wird in Kapitel 6 ausführlich analysiert.

3.2 Experimentelle Methoden

In dieser Arbeit wird Röntgenkleinwinkelstreuung (*Small Angle X-Ray Scattering*, SAXS) als primäre Methode zur Untersuchung der ITPC-Nanoporen sowie der Fließkinetik von PDMS und der Struktur von PEG in diesen verwendet. Dabei wird überwiegend an einer Laboranlage der TU Darmstadt gemessen, jedoch werden im Rahmen der zeitaufgelösten Fließkinetik-Untersuchung auch Messungen an einer Laboranlage des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Beide werden nachfolgend kurz vorgestellt. Zudem werden wichtige Aspekte der Datengewinnung bezüglich der ITPC-Nanoporen erörtert. Als ergänzende Methoden kommen zur Analyse der kristallinen Struktur des PEGs in den Nanoporen Röntgenweitwinkelstreuung (*Wide Angle X-Ray Scattering*, WAXS) sowie zur Untersuchung dessen thermischer Eigenschaften Dynamische Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) zum Einsatz. Ferner wird Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) verwendet, um einen visuellen Eindruck der Poren im ungefüllten sowie im mit PEG gefüllten Zustand zu erhalten. Experimentelle Details besagter Methoden werden ebenfalls in diesem Abschnitt dargestellt.

* gemessen mittels SAXS, siehe Abschnitt 6.1

† gemessen mittels DSC, siehe Abschnitt 6.3

‡ zur Temperaturbeständigkeit der ITPC-Nanoporen siehe Abschnitt 4.2.1

3.2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Messungen an der Laboranlage der TU Darmstadt

Zur Untersuchung sowohl isotrop als auch anisotrop streuender Proben steht eine Anlage von Molecular Metrology zur Verfügung. Abbildung 3.3 zeigt deren Skizze. Eine punktfokussierte Röntgenröhre (Malvern Panalytical) mit Kupferanode generiert den Röntgenstrahl, der durch einen Multilayer-Röntgenspiegel (Rigaku) monochromatisiert wird. Dieser ist so justiert, dass nur K_α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ die nachfolgende Strahlführung passiert, während K_β - sowie Bremsstrahlung ausgesondert wird. Anschließend kollimieren drei Lochblenden den Röntgenstrahl auf einen Durchmesser von etwa 0.5 mm. In der Probenkammer, welche zusammen mit der Strahlführung auf etwa 10^{-1} mbar evakuiert wird, befindet sich eine höhenverstellbare Halterung für verschiedene Probenhalter.

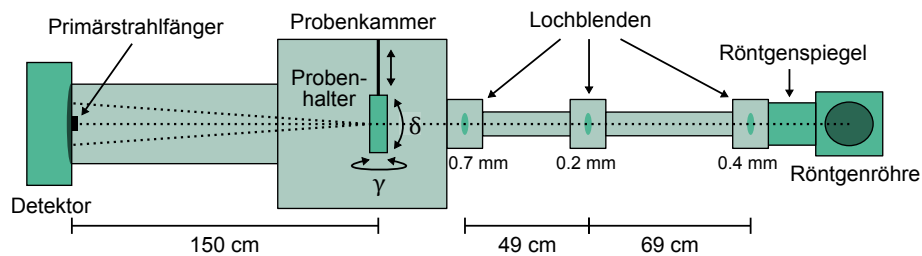


Abbildung 3.3.: Skizze der Laboranlage zur Röntgenkleinwinkelstreuung.

Zur Untersuchung der stark orientierten ITPC-Nanoporen ist es notwendig, deren Dreh- und Verkippungswinkel bezüglich des Primärstrahls präzise zu kontrollieren. Zu diesem Zweck wird ein spezieller, an ein Goniometer angelehnter Probenhalter verwendet (vgl. Literatur^[43]). Die Proben werden mittels eines Kupferrings auf einem Heizblock über einer Öffnung für den Primärstrahl festgeklemmt. Der in einem Kunststoff-Rahmen verankerte Heizblock kann durch zwei Schrittmotoren um die Achsen vertikal senkrecht zum Primärstrahl gedreht sowie horizontal senkrecht zum Primärstrahl verkippt werden (Drehwinkel γ bzw. Verkippungswinkel δ). Die Orientierung erfolgt mit einer Genauigkeit von weniger als 0.01° manuell via eines LabVIEW-Programms. Die Temperatur des Heizblocks wird über einen TMS94-Temperaturregler (Linkam Scientific) mit einer Genauigkeit von etwa 1°C reguliert. Eine integrierte Stickstoffkühlung erschließt einen Temperaturbereich von insgesamt -150°C bis 300°C . Zur Charakterisierung von Bulk-Polymeren kommt ein simplerer Probenhalter zum Einsatz (vgl. Literatur^[43]): Die Probe wird in einem 1 mm dicken Metallring mit einem Innendurchmesser von 5 mm deponiert und beidseitig mit Kaptonfolie umschlossen. Auf beiden Seiten wird je ein weiterer Metallring verschraubt, der die Kaptonfolie an ihrem Platz hält. Diese Anordnung verhindert ein Herausfließen der Probe aus dem Strahlengang, wenn sie sich bei hohen Temperaturen verflüssigt. Die Halterung kann mit einem Kupferring auf dem Heizblock des Goniometer-Probenhalters festgeklemmt werden.

Ein zweidimensionaler, mit Argon gefüllter Multiwire-Detektor (Molecular Metrology) detektiert die gestreute Strahlung in einer Entfernung von 150 cm. Dieser besitzt eine Größe von 1024×1024 Pixeln. Der zugängliche q -Bereich wird durch den Probedetektor-Abstand festgelegt und beträgt $0.008 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$. Der transmittierte Primärstrahl sowie Streubeiträge unterhalb von $q = 0.008 \text{ \AA}^{-1}$ werden durch einen

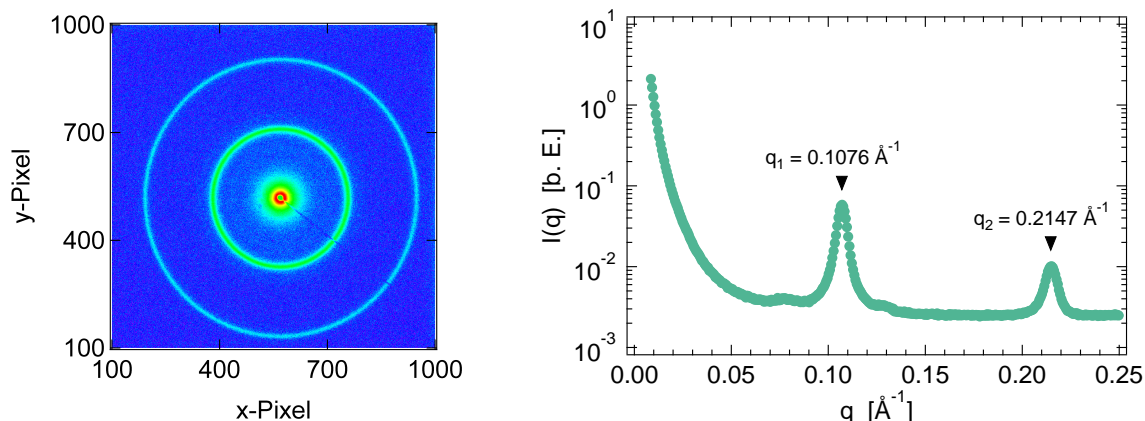


Abbildung 3.4.: Links: Isotropes Streubild von Silberbehenat. Aufgrund dessen kristalliner Struktur ergibt sich eine Serie wohldefinierter Bragg-Peaks bei Streuwinkeln zwischen 1.5° und 20° . Hier können die ersten beiden Peaks aufgelöst werden. Rechts: Aus der azimuthalen Mittelung erhaltene Streukurve. Die beiden zusätzlichen, schwach ausgeprägten Peaks bei q -Werten von 0.076 \AA^{-1} und 0.130 \AA^{-1} stellen Messartefakte unbekannter Herkunft dar. Die q -Kalibrierung erfolgt durch eine Zuordnung der Peakpositionen anhand von Literaturwerten. Die instrumentelle Auflösung wird aus der Verbreiterung der hier gemessenen Peaks gegenüber Synchrotron-Messungen der Silberbehenat-Peakbreite aus der Literatur bestimmt.^[61]

Primärstrahlfänger absorbiert. Auf diesem ist eine Photodiode montiert, welche die Intensität des Primärstrahls registriert. Die q -Kalibrierung der Detektorkanäle erfolgt anhand einer Messung von Silberbehenat ($\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$), siehe Abbildung 3.4. Wie für alle isotrop streuenden Proben resultiert hierbei ein radialsymmetrisches Streubild um den Primärstrahl. Die Streukurve (Intensität gegen Streuvektor) erhält man aus diesem durch eine azimuthale Mittelung. Die nominelle Detektorauflösung ergibt sich aus dem Abstand zweier Pixel zu $\Delta q_{\text{nom}} = 0.0011 \text{ \AA}^{-1}$. Die reale, instrumentell bedingte Auflösung wird durch die Silberbehenatmessung zu $\Delta q_{\text{real}} = 0.0017 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt.

Messungen an der Laboranlage des Forschungszentrums Jülich

Im Rahmen der zeitaufgelösten Untersuchung der Fließkinetik werden Messungen am Forschungszentrum Jülich (JCNS-1/IBI-8) mit Unterstützung von Dr. Martin Dulle durchgeführt. Die Streukurven werden mit einer Ganesha-Air-Laboranlage (SAXSLAB / Xenocs) aufgenommen. Als Röntgenquelle dient eine auf Gallium basierende MetalJet D2-Flüssigmetallanode (Excillum) mit einer K_α -Wellenlänge von $\lambda = 1.3414 \text{ \AA}$. Diese liefert einen hochbrillianten Strahl mit einem Durchmesser von weniger als $100 \mu\text{m}$. Die hohe Intensität ermöglicht im Vergleich zur Laboranlage der TU Darmstadt eine verbesserte Zeitauflösung. Eine spezielle Röntgenoptik (Xenocs) fokussiert den Strahl mit einer Brennweite von 55 cm leicht auf die Probenposition. Zwei variable Spalte begrenzen die Strahlgröße in Abhängigkeit des verwendeten Detektorabstands. Für einen q -Bereich von $0.008 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ wird ein Probe-Detektor-Abstand von 115 cm eingestellt. Ein zweidimensionaler Detektor (PILATUS 300K, Dectris) detektiert die gestreute Strahlung. Die q -Kalibrierung erfolgt anhand einer Silberbehenat-Messung, über welche zudem die Auflösung zu $\Delta q = 0.0022 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt wird. Die Proben werden mit Klebestreifen in einem Metallrahmen fixiert, welcher auf einer dreh- und kippbaren Probenplattform befestigt wird. Alle Messungen erfolgen an Luft bei Raumtemperatur.

ITPC-Nanoporen - Datengewinnung

Wie in Kapitel 2.3.1 angemerkt, kann die gemessene Intensitätsverteilung abhängig von der Orientierung der Nanoporen bezüglich des Primärstrahls eine starke Anisotropie zeigen. Daher wird eine feste Referenzposition definiert, um die Vergleichbarkeit aller Messungen zu gewährleisten. Hierzu wird zunächst die Längsachse der Poren parallel zum Primärstrahl ausgerichtet ($\gamma = 0^\circ$ sowie $\delta = 0^\circ$), was ein isotropes Streubild liefert (Abbildung 3.5 links). Zur Kontrolle wird dieses über einige Minuten aufgenommen. Ändert man nun die Ausrichtung der Poren beliebig, so zeigt sich die Anisotropie in Form eines gekrümmten Intensitätsstreifens. Für $\delta = 0^\circ$ verläuft dieser entlang der Detektorvertikalen. Mit zunehmendem Drehwinkel γ beobachtet man dann, dass das Streubild schmäler und geradliniger wird sowie an Intensität verliert. Die Hauptmessung an den Proben erfolgt an der definierten Referenzposition $\gamma = 20^\circ$ und $\delta = 0^\circ$. Diese empirisch ermittelte Orientierung stellt einen Kompromiss aus einem möglichst gerade verlaufenden, vertikalen Intensitätsstreifen sowie ausreichend hoher Streuintensität dar (Abbildung 3.5 rechts). Da der in Abschnitt 2.3.1 vorgestellte Formfaktor einer (mehrschaligen) zylindrischen Pore lediglich die Streuung in vertikaler Richtung auf dem Detektor ($\alpha = 90^\circ$ bzw. $\alpha = 270^\circ$) beschreibt, wird zur Auswertung des Streubildes ein Rechteckfilter verwendet. Dieser umfasst in x -Richtung insgesamt 11 Detektorkanäle, über welche gemittelt wird, und ist in Abbildung 3.5 rechts eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Streubildes in x - sowie y -Richtung wird manuell ermittelt. Aufgrund dessen Symmetrie werden bei der Auswertung die Streukurven für $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 270^\circ$ als Funktion von $q = q_y$ getrennt bestimmt und anschließend gemittelt. Bei Heiz- und Abkühlvorgängen sowie dem Aufbringen von Polymerschmelzen im Rahmen der Fließkinetik-Messungen kann sich die Probe minimal verschieben oder verziehen, was in einer leichten Drehung oder zusätzlichen Krümmung des Streubildes resultiert. Um derartige Fälle zu berücksichtigen, wird der Rechteckfilter so erweitert, dass beide Hälften unabhängig voneinander um den Mittelpunkt des Detektorbildes gedreht werden können. Alle erhaltenen Streukurven werden auf die jeweilige Messzeit normiert.

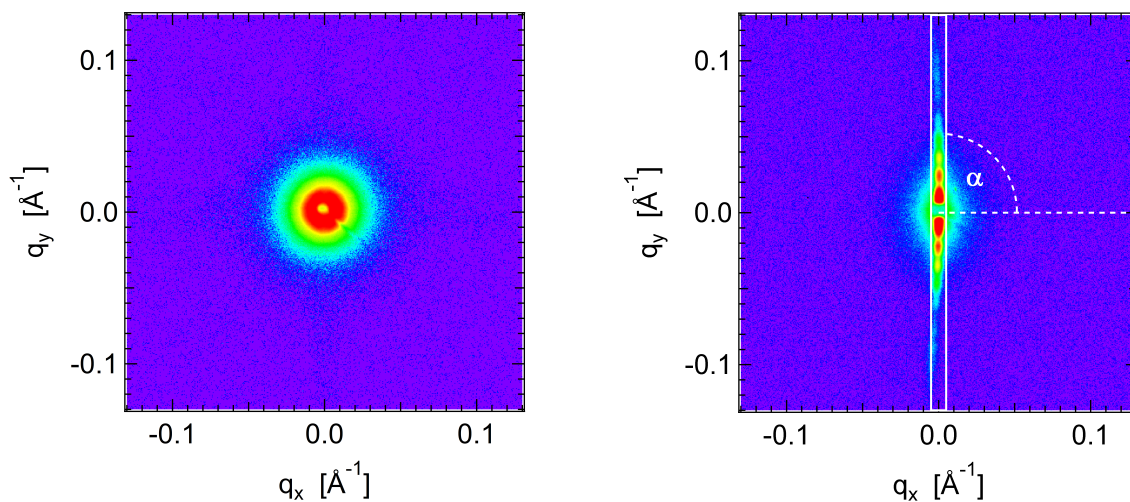


Abbildung 3.5.: Beispielhafte SAXS-Detektorbilder von ITPC-Nanoporen. Links: Die Porenachse ist parallel zum Primärstrahl ausgerichtet ($\gamma = 0^\circ$, $\delta = 0^\circ$). Rechts: Messung an der definierten Referenzposition ($\gamma = 20^\circ$, $\delta = 0^\circ$). Zusätzlich ist der elf Detektorkanäle umfassende Rechteckfilter zur Auswertung der Streukurven eingezeichnet.

3.2.2 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Alle Weitwinkelmessungen an mit PEG gefüllten ITPC-Nanoporen werden an einem D8 ADVANCE-Diffraktometer (Bruker AXS) durchgeführt. Abbildung 3.6 links zeigt eine Skizze des Aufbaus. Die Röntgenquelle und der Detektor sind jeweils auf Goniometerarmen befestigt, die unabhängig voneinander mit einer Präzision von 0.001° bewegt werden können. Die verwendete Schrittweite beträgt 0.005° . Die Röntgenröhre (Bruker AXS) mit Kupferanode liefert linienfokussierte Strahlung mit einer K_α -Wellenlänge von $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Der Strahl wird durch einen Göbelspiegel monochromatisiert und passiert anschließend zwei horizontale Kollimationsspalte (jeweils 0.1 mm). Hinter dem ersten Spalt können verschiedene Absorber in den Strahlengang eingebracht werden, falls hohe Intensitäten dies erfordern. Der zweite Spalt dient zusätzlich der weiteren Monochromatisierung, da er die ebenfalls durch den Göbelspiegel reflektierte K_β -Strahlung ausschneidet. Ein Szintillationsdetektor mit vorgelagerter Spaltkollimation (Bruker AXS) detektiert die gestreute Strahlung. Der hierbei verwendete Spalt hat eine Größe von 0.1 mm und befindet sich 50 mm vor dem Detektor. Die instrumentell bedingte Winkelauflösung wird durch die Messung eines Reflexes von einem monokristallinen Silicium-Wafer bestimmt. Wie in Abbildung 3.6 rechts gezeigt, ergibt sich eine Winkelauflösung von $\Delta\theta = 0.043^\circ$. Da die verwendete Schrittweite von Röntgenröhre und Detektor unterhalb der Winkelauflösung liegt, können in späteren Darstellungen jeweils mehrere Datenpunkte ohne Informationsverlust zusammengefasst werden.

Die Proben werden auf einem Probentisch in einer Entfernung von 30 cm zum Detektor platziert, sodass die Probenoberfläche senkrecht zur Einfallsebene orientiert ist. Durch einen leichten Unterdruck werden die Proben am Tisch angesaugt, damit sie eben aufliegen. Es werden zwei Arten von Messungen durchgeführt: Zunächst erfolgt an allen Proben ein Weitwinkelscan in θ/θ -Geometrie über einen Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$. Hierbei bleibt die Reflexionsbedingung $\theta_i = \theta_f$ stets erfüllt. Weiterhin werden an ausgewählten Reflexen Rocking Scans durchgeführt. Hierzu wird der Streu-

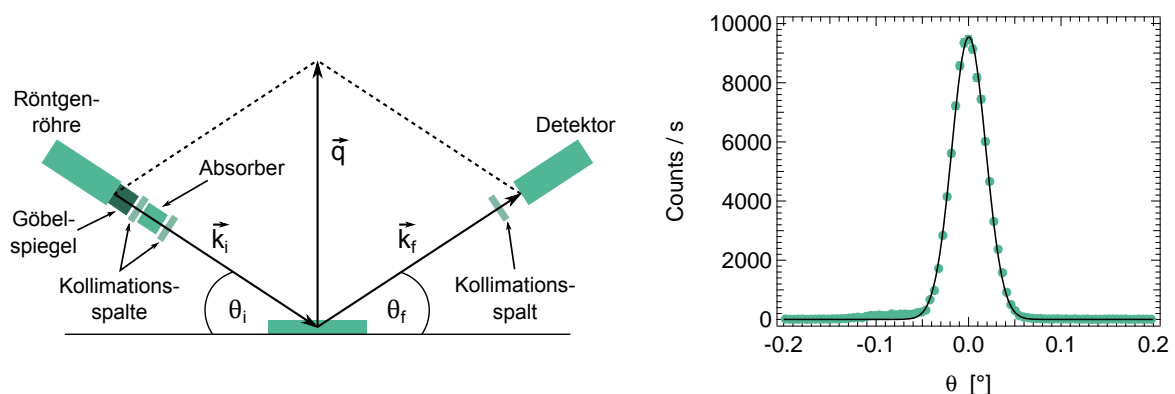


Abbildung 3.6.: Links: Schematische Darstellung eines Weitwinkel-experiments. \vec{k}_i bzw. \vec{k}_f bezeichnet den Wellenvektor des einfallenden bzw. gestreuten Strahls, θ_i bzw. θ_f den Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkel und \vec{q} den Streuvektor. Der Streuwinkel ist gegeben durch $2\theta = \theta_i + \theta_f$. Rechts: Rocking Scan an einem Reflex eines monokristallinen Silicium-Wafers. Durch den eingezeichneten Fit mit einer Gaußfunktion wird die Halbwertsbreite und somit die Winkelauflösung zu $\Delta\theta = 0.043^\circ$ bestimmt.

winkel $2\theta = 2\theta_{(hkl)}$ für den entsprechenden Reflex festgehalten und der Einfallswinkel θ_i variiert. Dies bedeutet, der Winkel zwischen Röntgenröhre und Detektor wird fixiert, während beide leicht gegenüber der Probe verkippt werden. Alle Experimente werden an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie ist ein Verfahren zur quantitativen Analyse exothermer und endothermer Prozesse. Im Fall teilkristalliner Polymere handelt es sich bei den untersuchten Phänomenen typischerweise um Glasübergang, Schmelzen und Kristallisation. Die zu analysierende Probe wird in einen Aluminium-Tiegel gefüllt und hermetisch versiegelt. Der befüllte Tiegel sowie eine Referenzprobe (meist ein leerer Tiegel) werden in getrennten Kammern platziert und separat mittels elektrischer Widerstandsheizelemente geheizt. Während der Messung wird die Temperatur beider Kammern linear mit der Zeit variiert. Dabei werden die Heizströme so reguliert, dass die Temperaturen von Probe und Referenz zu jedem Zeitpunkt der vorgegebenen Soll-Temperatur entsprechen. Finden chemische oder physikalische Umwandlungen in der Probe statt, so bedingt die dabei ausgetauschte Wärme gemäß der grundlegenden Beziehung $\Delta Q = C \Delta T$ (mit der Wärmekapazität C) eine Temperaturänderung, welche unmittelbar durch Anpassung der Heizströme kompensiert wird. Die hierfür benötigte Differenz $\Delta P = P_{\text{Probe}} - P_{\text{Referenz}}$ der elektrischen Leistung wird als Funktion der Temperatur protokolliert. Thermische Prozesse äußern sich in dieser Messkurve in Form einer Stufe oder eines Peaks, dessen Fläche mit der Enthalpieänderung korreliert: ^[62]

$$\Delta H \propto \int \Delta P(T) dT \quad (3.2)$$

Um eine quantitative Analyse zu ermöglichen, muss der Proportionalitätsfaktor durch Kalibrierungsmessungen an Substanzen mit wohlbekannten thermischen Eigenschaften bestimmt werden. Eine typische Messkurve ist in Abbildung 3.7 skizziert.

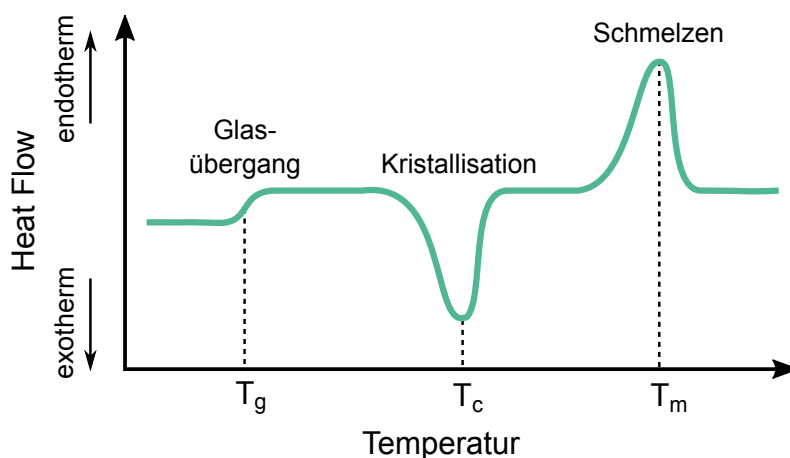


Abbildung 3.7.: Beispielhafte DSC-Kurve mit polymertypischen thermischen Prozessen.

DSC-Scans an PEG-gefüllten ITPC-Nanoporen werden an einer DSC 8000 (PerkinElmer) mit einem CLN2-Kühlsystem (Kühlblock-Temperatur -135°C) aufgenommen. Die Temperatur- und Enthalpie-Kalibrierung erfolgt mittels Dodecan (Onset-Temperatur: -9.63°C , Schmelzenthalpie: $216.73 \frac{\text{J}}{\text{g}}$) und Cyclohexan (Onset-Temperatur: 6.54°C , Schmelzenthalpie: $32.25 \frac{\text{J}}{\text{g}}$) bei einer Heizrate von $2 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die angegebenen Werte entstammen der DSC-Software Pyris (PerkinElmer), mittels der die Kalibrierung erfolgt.

Die polymergefüllten ITPC-Folien werden auf die Größe der Probeniegel zugeschnitten und in diesen platziert. Anschließend versiegelt eine spezielle Presse (PerkinElmer) die Tiegel hermetisch. Typischerweise beträgt die Masse der gefüllten Proben um 1 mg (inklusive der ITPC-Folie). Die reine Masse des in den Nanoporen enthaltenen PEGs wird berechnet unter Ausnutzung der in Abschnitt 4.2 mittels SAXS bestimmten Porenradien, der Porendichte (vgl. Abschnitt 3.1.1) sowie der Massendichten von Polycarbonat, SiO_2 und PEG (vgl. Abschnitte 3.1.1 bzw. 3.1.2). Alle Proben werden zunächst für 5 min auf 70°C erhitzt, um eventuelle Rückstände thermischer Vorbehandlungen zu eliminieren. Danach werden die Proben mit einer Kühl- bzw. Heizrate von jeweils $20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ zunächst auf -20°C abgekühlt und anschließend wieder auf 70°C aufgeheizt.

3.2.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie zählt zu den mikroskopischen Messmethoden mit dem besten räumlichen Auflösungsvermögen. Sie ermöglicht die Untersuchung von Oberflächenstrukturen und zwischenmolekularen Kräften im Nano- und Subnanobereich. Die grundlegenden Komponenten eines solchen Mikroskops sind ein dünner Balken, der so genannte Cantilever, an dessen Ende sich eine Spitze mit einer typischen Größe von einigen nm bis einigen 10 nm befindet, ein auf das Ende des Cantilevers fokussierter Laser sowie ein ortsauflösender Photodetektor, der den reflektierten Laserstrahl detektiert.

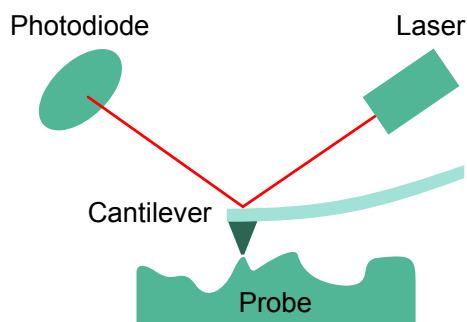


Abbildung 3.8.: Skizze der Komponenten eines Rasterkraftmikroskops.

Abbildung 3.8 skizziert den beschriebenen Aufbau. Piezoelektrische Stellmotoren bewegen den Cantilever über die Probe, sodass dessen Spitze die Probenoberfläche abrasiert. Infolge von Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Spitze kommt es zu einer Auslenkung des Cantilevers, welche über den reflektierten Laserstrahl orts aufgelöst registriert wird. Dies ermöglicht es, Rückschlüsse über die zwischenmolekularen Kräfte sowie die topographische Beschaffenheit der Probe zu ziehen.^[63]

Die amplitudenmodulierte Rasterkraftmikroskopie (AM-AFM oder auch *Tapping Mode*) stellt einen speziellen kontaktlosen Messmodus dar, der sich insbesondere zur Analyse weicher und biologischer Proben eignet, da in diesem Fall die laterale Bewegung der Spitze die Probe nicht beschädigen kann. Hierbei wird der Cantilever zunächst mittels eines piezoelektrischen Motors nahe seiner Resonanzfrequenz in Oszillation versetzt. Die resultierende Schwingungsamplitude beträgt typischerweise 20 – 100 nm und wird konstant gehalten. Anschließend wird die Spitze der Probe genähert, bis sie diese leicht antippt. Der intermittierende Kontakt mit

der Oberfläche resultiert je nach deren Topographie in einer Zu- bzw. Abnahme der Amplitude. Diese Änderung wird durch die optischen Komponenten detektiert und der Abstand zwischen Probe und Spitze so nachreguliert, dass die Amplitude ihren Sollwert beibehält. Die ortsabhängig detektierten Abweichungen geben Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit.^[63]

Alle AFM-Bilder von ungefüllten sowie mit PEG gefüllten ITPC-Nanoporen werden von M. Sc. Lukas Stühn (AG Prof. Dr. Robert Stark, TU Darmstadt) mit einem Cypher S AFM (Asylum Research) im amplitudenmodulierten Modus aufgenommen. Hierbei wird ein Multi75Al-G Cantilever (BudgetSensors) mit einer nominellen Federkonstanten von $3 \frac{\text{N}}{\text{m}}$, einer nominellen Resonanzfrequenz von 75 kHz, einer freien Amplitude von etwa 50 nm sowie einem Spitzen-Radius von weniger als 10 nm genutzt. Das Sollverhältnis zwischen tippender und freier Amplitude wird zwischen 0.6 und 0.7 gehalten. Die Scanraten variieren zwischen 0.5 Hz und 1.0 Hz. Alle Proben werden mit Klebestreifen auf Silicium-Wafern befestigt und an Luft bei Raumtemperatur vermessen.



Teil II.

Experimentelle Resultate



4 Zylindrische ITPC-Nanoporen als Confinement

In diesem Kapitel werden die ionenspurgeätzten Nanoporen charakterisiert, damit eine wohluntersuchte einschränkende Geometrie für alle weiteren Untersuchungen zur Verfügung steht. Gegenüber anderen nanoporösen Systemen, wie beispielsweise hochgeordnetem nanoporösen Aluminiumoxid, bieten diese zwei entscheidende Vorteile: Zum einen können alle relevanten Parameter des Confinements (Porendichte, -form und -radius sowie eventuelle Oberflächenbeschichtungen) flexibel angepasst werden.^[20–23,26,50] Zum anderen lassen sich die Nanoporen aufgrund ihrer wohldefinierten Geometrie, ihrer strikt parallelen Orientierung und ihrer unkorrelierten lateralen Verteilung einfach mittels SAXS charakterisieren und durch vergleichsweise simple Modelle beschreiben.^[20,24,28] Im Gegensatz zu mikroskopischen Methoden erhält man auf diese Art Informationen über die gesamte Länge der Nanoporen hinweg, während man gleichzeitig über eine große Anzahl von Poren mittelt. Nachfolgend werden SAXS-Messungen der Nanoporen sowohl direkt nach dem Ätzprozess als auch im Anschluss an die SiO₂-Beschichtung betrachtet, um Informationen über die jeweilige Porenform und -größe sowie deren Temperaturbeständigkeit zu erhalten. Unterstützend werden AFM-Messungen der beschichteten Proben zur Analyse der Oberflächenbeschaffenheit sowie einer möglichen Überlappung von Poren herangezogen.

Insgesamt werden in der vorliegenden Arbeit Proben aus vier zu verschiedenen Zeitpunkten hergestellten Chargen verwendet. Dabei werden die Chargen Nr. 1 und Nr. 2 sowohl im unbeschichteten als auch im SiO₂-beschichteten Zustand charakterisiert. Charge Nr. 3 wird unmittelbar nach dem Ätzen ohne Zwischencharakterisierung beschichtet und erst anschließend untersucht. Die Proben aus Charge Nr. 4 und die Messungen an diesen im beschichteten Zustand stammen ebenso wie Messungen zur Temperaturstabilität der ITPC-Folien von M.Sc. Manuela Lukas. Zur Verarbeitung und Auswertung der AFM-Messungen wird die Software Gwyddion verwendet; die Auswertung aller weiteren Daten erfolgt mittels der Software Igor Pro. Ein Teil der hier vorgestellten Resultate wurde bereits in Soft Matter im Rahmen der Publikation *Oriented crystallization of PEG induced by confinement in cylindrical nanopores: Structural and thermal properties* veröffentlicht.

Anmerkungen zur Auswertung der SAXS-Messungen

Die Streukurven der unbeschichteten und der SiO₂-beschichteten Nanoporen werden mit der Modellintensität nach Gleichung (2.17) beschrieben. Dabei wird der Formfaktor einer zylindrischen Pore nach Gleichung (2.24) bzw. einer zylindrischen Pore mit Schale nach Gleichung (2.26) verwendet. Da die Poren lateral unkorreliert verteilt sind, wird kein Strukturfaktor miteinbezogen und folglich $S(q) = 1$ gesetzt. Ferner müssen einige weitere Einflüsse auf die gemessene Intensität berücksichtigt werden, welche in Abbildung 4.1 illustriert sind:

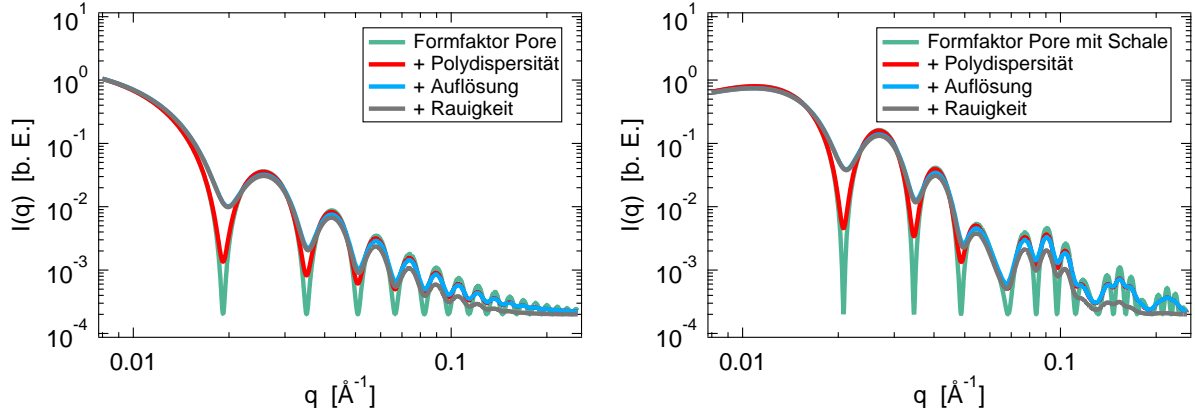


Abbildung 4.1.: Einfluss verschiedener Parameter auf die Modellintensität einer zylindrischen Pore (links) sowie einer zylindrischen Pore mit Schale (rechts). Die für die gezeigten Modellrechnungen verwendeten Parameter sind $R_{pore} = 20 \text{ nm}$, $n_{pore} = 0 \frac{e}{\text{nm}^3}$, $n_{PC} = 380 \frac{e}{\text{nm}^3}$, $\sigma_R = 0.03$, $\sigma_{\Delta q} = 0.0017 \text{ Å}^{-1}$, $\sigma_D = 8 \text{ Å}$, $\delta_{SiO_2} = 10 \text{ nm}$, $n_{SiO_2} = 600 \frac{e}{\text{nm}^3}$, $C = 10^{-20}$ sowie $I_U = 0.0002 \text{ b. E.}$.

- **Polydispersität der Porenradien:** Für die Mittelung des Formfaktors nach Gleichung (2.18) infolge der Polydispersität der Porenradien wird eine normierte Schulz-Zimm-Verteilung verwendet. Diese hat sich bereits für eine Vielzahl polydisperser Systeme bewährt und schließt im Vergleich zu anderen Verteilungen den unphysikalischen Fall negativer Radien aus:

$$f(r) = \left(\frac{z+1}{R} \right)^{z+1} \frac{r^z}{\Gamma(z+1)} e^{-(z+1)\frac{r}{R}} \quad (4.1)$$

Γ bezeichnet die Gammafunktion und R den mittleren Porenradius. Die relative Polydispersität σ_R ist mit dem Parameter z über die Relation $\sigma_R = \frac{1}{\sqrt{1+z}}$ verknüpft. Die Berücksichtigung der Polydispersität führt zu einer mit dem Streuvektor q zunehmenden Verschmierung der Oszillationen des Porenformfaktors. [28,38,42]

- **Instrumentelle Auflösung:** Die instrumentelle Auflösung der Anlage wird durch eine Faltung der Modellintensität mit einer Gaußfunktion berücksichtigt, deren Breite $\sigma_{\Delta q}$ der Auflösung entspricht. Dies resultiert in einer zusätzlichen, q -unabhängigen Verschmierung der Oszillationen. [28]
- **Rauigkeit der Porenwände:** Der Übergang einer Porenwand zum Poreninneren ist nicht beliebig scharf definiert. Daher wird ein Übergangsbereich der Breite σ_D zwischen den Elektronendichten von PC-Matrix bzw. SiO_2 -Schale und Porenkern eingeführt. Dieser wird durch einen empirischen Abschwächungsfaktor berücksichtigt und resultiert in einer exponentiellen Abnahme der Intensität mit $q^2 \sigma_D^2$. [28]

Berücksichtigt man nun noch einen allgemeinen Vorfaktor C sowie einen q -unabhängigen Untergrund I_U , so folgt für die Modellintensität insgesamt: [28]

$$I(q) = C \int \langle F(\tilde{q})^2 \rangle e^{-\tilde{q}^2 \sigma_D^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{\Delta q}} e^{-\frac{(\tilde{q}-q)^2}{2\sigma_{\Delta q}^2}} d\tilde{q} + I_U \quad (4.2)$$

Bei der Anpassung der Modellintensität an die Messdaten stellen der mittlere Porenradius R_{pore} , die Dicke δ_{SiO_2} der SiO_2 -Beschichtung (sofern vorhanden), die Polydispersität $\sigma_{R_{pore}}$ des Porenradius, die Rauigkeit σ_D der Porenwände sowie der Vorfaktor C freie Parameter dar. Die Elektronendichten der leeren Pore ($n_{pore} = 0 \frac{e}{nm^3}$) sowie der PC-Matrix ($n_{PC} = 380 \frac{e}{nm^3}$) werden festgehalten und im Fall der beschichteten Poren wird die Elektronendichte n_{SiO_2} zwischen den Werten $450 \frac{e}{nm^3}$ und $650 \frac{e}{nm^3}$ variabel angepasst. Die Auflösung $\sigma_{\Delta q}$ der Anlage bekommt den in Abschnitt 3.2.1 bestimmten Wert zugewiesen. Der Untergrund I_U wird für jede Probe manuell im Bereich großer q bestimmt und anschließend festgehalten.

4.1 Charakterisierung unbeschichteter ITPC-Nanoporen mittels SAXS

Für eine umfassende Charakterisierung der ionenspurgeätzten Nanoporen werden als deren Ausgangspunkt zunächst die Ionenspuren selbst, d. h. die durch den Ionenbeschuss erzeugten Kanäle an geschädigtem Material innerhalb der Polycarbonatfolien, überprüft. Hierzu wird eine spezielle Probe verwendet: Diese wird gemäß Abschnitt 3.1.1 analog zu allen übrigen Proben mit Ionen bestrahlt, jedoch mit einer höheren nominellen Spurdichte von $10^{10} cm^{-2}$. Anschließend wird sie unmittelbar (ohne vorhergehenden Ätzprozess) vermessen. Abbildung 4.2 zeigt die resultierende Streukurve.

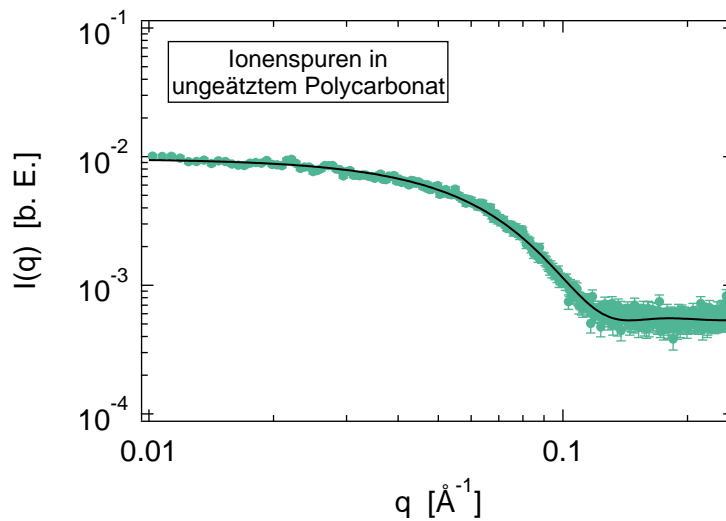


Abbildung 4.2.: Streukurve der Ionenspuren in einer ungeätzten Polycarbonatfolie. Zur Erhöhung der Streuintensität wird einmalig eine Spurdichte von $10^{10} cm^{-2}$ verwendet. Eingezeichnet ist die Anpassung der Modellintensität einer zylindrischen Nanopore.

Da die Ionenspuren analog zu den resultierenden Nanoporen eine zylindrische Form besitzen, wird die Modellintensität einer zylindrischen Pore nach Gleichung (4.2) verwendet. Wie man in Abbildung 4.2 sieht, beschreibt diese die Streukurve vollständig. Die Anpassung ergibt einen Spurradius von $(2.6 \pm 1.9) nm$. Auch Hossain et al. ^[20] ermitteln anhand von SAXS-Messungen einen Spurradius von $2.6 nm$ für vergleichbar präparierte Polycarbonatfolien. Über die Polydispersität lässt sich aufgrund des unzureichenden Signal-Rausch-Verhältnisses keine Aussage treffen. Gemäß Hossain et al. ^[20] beträgt diese jedoch etwa 2%. Ferner resultiert, dass die Elektronendichte des geschädigten Materials innerhalb der Ionenspuren um etwa 3.4% von der des umgebenden

Polycarbonats abweicht. Trotz der geringen Elektronendichtedifferenz kann eine hinreichend starke Streuung detektiert werden, da infolge der hohen Spurdichte eine äußerst große Anzahl an Ionenspuren vorliegt. Für die nachfolgende Betrachtung der ionenspurgeätzten Nanoporen ist anzumerken, dass im Rahmen des Ätzprozesses zunächst das geschädigte Material entlang der Ionenspuren aufgelöst werden muss. Erst im Anschluss daran kommt es zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der Poren mit der Ätzzeit. Es handelt sich somit um einen zweistufigen Prozess.^[24]

Nachfolgend werden nun die ITPC-Nanoporen im unbeschichteten Zustand im Anschluss an den Ätzprozess charakterisiert, um dessen Ergebnisse zu kontrollieren. Hierbei werden die Proben-Chargen Nr. 1 und Nr. 2 betrachtet. Die verbleibenden Chargen werden ausschließlich im beschichteten Zustand vermessen und später in Abschnitt 4.2 miteinbezogen. Die Dauer des Ätzprozesses bei der Präparation bestimmt maßgeblich die Radien der resultierenden Nanoporen. Abbildung 4.3 zeigt eine Auswahl an Streukurven der geätzten Proben für unterschiedliche Ätzzeiten. Insbesondere wird die kleinste sowie die größte innerhalb dieser Arbeit verwendete Ätzzeit illustriert.

Die Streukurven sollten gemäß der Diskussion des Poren-Formfaktors in Abschnitt 2.3.1 Oszillationen aufweisen, deren Periodizität durch den Porenradius bestimmt wird und welche durch die zu Beginn dieses Kapitels dargestellten Einflüsse verschmiert sind. Weiterhin wird erwartet, dass längere Ätzzeiten zu größeren Poren führen.^[20,24,28,64] In der Tat lassen sich in Abbildung 4.3 für niedrige Ätzzeiten ausgeprägte Oszillationen erkennen, die auf eine wohldefinierte zylindrische Form der Nanoporen hindeuten. Mit zunehmender Dauer des Ätzprozesses werden die Oszillationen schmaler und das erste sichtbare Minimum verschiebt sich zu kleineren q -Werten. Dies entspricht in Einklang mit den Erwartungen einer Vergrößerung der streuenden Strukturen, d. h. der Porenradien. Für Ätzzeiten ab etwa 250 s sind die Oszillationen mit bloßem Auge kaum noch

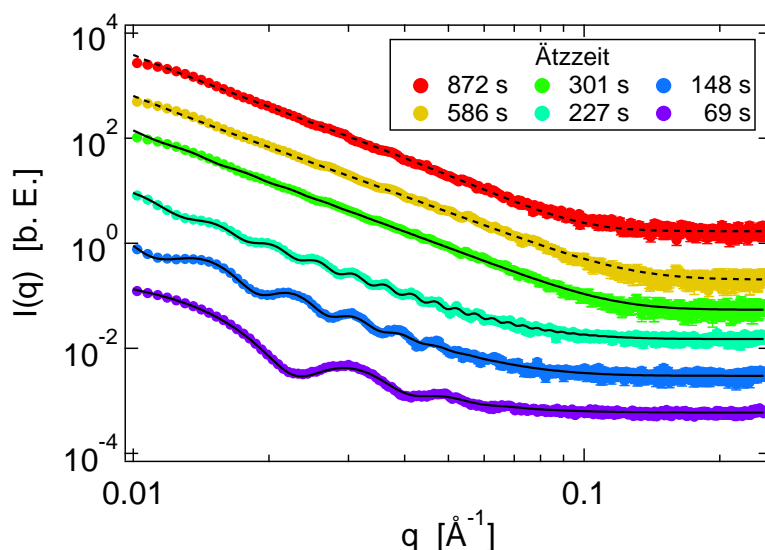


Abbildung 4.3.: Ausgewählte Streukurven unbeschichteter ITPC-Nanoporen mit verschiedenen Ätzzeiten. Eingezeichnet sind Anpassungen der Modellintensität einer zylindrischen Nanopore. Dabei kennzeichnen die gestrichelten Linien Anpassungen, bei welchen die extrapolierten Porenradien konstant gehalten werden. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

zu erkennen, da sich die entsprechenden Porenradien der oberen Auflösungsgrenze der Anlage nähern. Oberhalb von etwa 450 s können sie nicht mehr aufgelöst werden. An alle Streukurven wird die Modellintensität einer zylindrischen Pore nach Gleichung (4.2) angepasst. Bis zu einer Ätzzeit von 450 s beschreibt das Modell die Streuung über den gesamten q -Bereich hinweg gut und liefert verlässliche Resultate für alle Parameter. Zu beachten ist jedoch, dass ab etwa 250 s die Unsicherheiten der Anpassungen signifikant ansteigen: Für kleinere Ätzzeiten liegen die Radienunsicherheiten im Bereich einiger Å, für höhere Ätzzeiten hingegen im Bereich einiger nm. Für Ätzzeiten, bei denen die Oszillationen der Kurven nicht mehr aufgelöst werden können, ergeben die Anpassungen keine sinnvollen Werte für die Porenradien und deren Polydispersitäten. Daher werden in diesem Bereich die Radien extrapoliert (vgl. Charge Nr. 2 in Abbildung 4.4) und für die Anpassungen auf besagten Werten festgehalten. Dies ermöglicht eine adäquate Beschreibung der entsprechenden Streukurven, wie man in Abbildung 4.3 sieht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Radius ionenspurgeätzter Nanoporen linear mit der Ätzzeit skaliert.^[20,24,28,64] Um diesen Zusammenhang zu überprüfen, sind in Abbildung 4.4 für beide Proben-Chargen die aus den Modellanpassungen erhaltenen mittleren Porenradien R_{pore} als Funktion der Ätzzeit aufgetragen. Die erwartete lineare Relation ist in beiden Fällen deutlich erkennbar und zeigt zudem eine gute Übereinstimmung mit Porenradien von Engel et al.^[28] für unter identischen Bedingungen präparierte Proben, welche analog mittels SAXS analysiert werden. Aus den eingezeichneten Anpassungen lassen sich radiale Ätzraten von $(0.27 \pm 0.01) \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ (Charge Nr. 1) bzw. $(0.26 \pm 0.01) \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ (Charge Nr. 2) ableiten. Diese entsprechen annähernd dem von Cornelius et al.^[24] ermittelten Wert von etwa $(0.30 \pm 0.02) \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ für ITPC in 6-molarer Natronlauge bei einer Temperatur von 50 °C. Allgemein reagiert die Ätzrate äußerst empfindlich auf die Bestrahlungs- (Ionenmasse und -energie sowie Spurdichte) und Ätzbedingungen (Temperatur sowie Konzentration der Natronlauge).^[20] Auch können Abweichungen von der linearen Relation durch Inhomogenitäten innerhalb der Polycarbonatfolien entstehen.^[43] Wie zuvor erwähnt, werden für Ätzzeiten über 450 s die Porenradien aus der linearen Relation der jeweiligen Charge extrapoliert (vgl. Charge Nr. 2 in Abbildung 4.4). Die entsprechenden Unsicherheiten werden auf Basis der

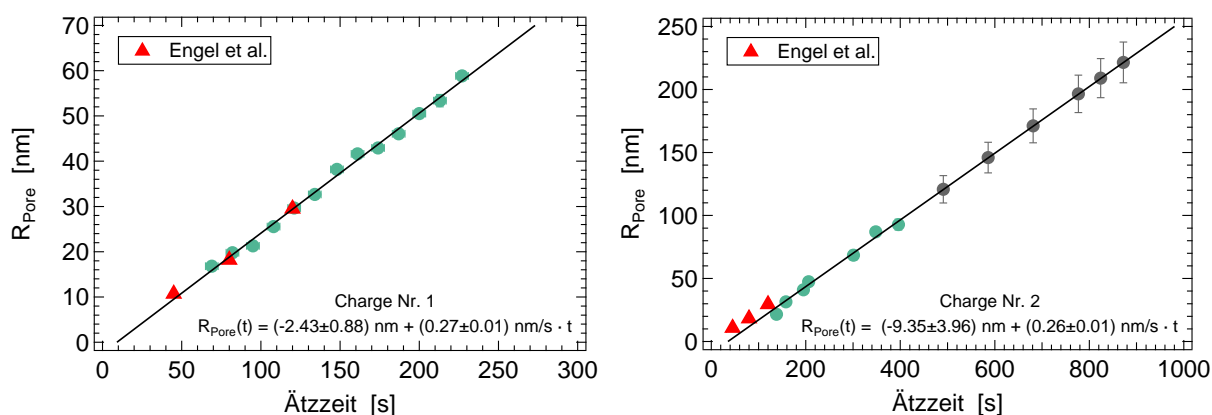


Abbildung 4.4.: Mittlere Porenradien R_{pore} als Funktion der Ätzzeit für Charge Nr. 1 (links) sowie Nr. 2 (rechts). Die Linien stellen lineare Anpassungen dar, deren Resultate jeweils in den Grafiken angegeben sind. Graue Datenpunkte markieren extrapolierte Radien. Zum Vergleich sind zudem Ergebnisse von Engel et al.^[28] eingezeichnet.

Unsicherheit der angepassten Geraden abgeschätzt. Ferner spiegelt sich der zweistufige Charakter des Ätzprozesses im Verlauf der Porenradien wider: Eine Extrapolation der Porenradien zu null gibt diejenige Zeit an, welche benötigt wird, um das geschädigte Material entlang der Ionenspuren aufzulösen und offene Poren zu erzeugen.^[24] Für die betrachteten Chargen finden sich Zeiten von $(9.0 \pm 3.3)\text{s}$ (Charge Nr. 1) bzw. $(36.0 \pm 15.3)\text{s}$ (Charge Nr. 2). Zusammen mit der Dicke der Polycarbonatfolien von $30\text{ }\mu\text{m}$ ergeben sich hieraus Spurätzraten von $(3.3 \pm 1.2)\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ bzw. $(0.8 \pm 0.4)\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$. Auch Cornelius et al.^[24] beobachten, dass die Spurätzrate die radiale Ätzrate um mehr als drei Größenordnungen übertrifft.

Abbildung 4.5 links zeigt die aus den Anpassungen bestimmten relativen Polydispersitäten der Porenradien sowie rechts die Rauigkeiten der Porenwände in Abhängigkeit des mittleren Porenradius (und somit indirekt auch der Ätzzeit). Wie man sieht, beträgt die Polydispersität der kleinsten betrachteten Porenradien etwa 12 % und nimmt mit der Porengröße stark ab. Oberhalb eines Radius von etwa 70 nm liegt schließlich eine nahezu monodisperse Verteilung mit Polydispersitäten von unter 1 % vor. Es ist anzumerken, dass in diesen Fällen häufig sehr große Unsicherheiten der Polydispersitäten resultieren, die etwa eine Größenordnung über den Werten selbst liegen. Aus der Reproduzierbarkeit der Anpassungen lässt sich jedoch eine realistischere Unsicherheit von etwa 1 % abschätzen. Als Führungslinie für das Auge ist eine abfallende Exponentialfunktion eingezeichnet. Der Verlauf lässt sich auf den zweistufigen Ätzprozess zurückführen: Das Auflösen des geschädigten Materials entlang der Ionenspuren erfolgt zunächst äußerst uneinheitlich, was in hohen Polydispersitäten im Bereich kleiner Porenradien resultiert. Die anschließende Vergrößerung der Poren selbst verläuft jedoch wesentlich gleichmäßiger, was zu einer Abnahme der Polydispersität führt.^[43] Allgemein sind niedrige Polydispersitäten, wie sie hier erreicht werden, für eine exakte Charakterisierung der Poren unerlässlich. Die Rauigkeiten der Porenwände schwanken um einen konstanten Wert von $(8.9 \pm 0.2)\text{Å}$, welcher als Führungslinie für das Auge eingezeichnet ist. Engel et al.^[28] ermitteln ebenfalls auf Basis von SAXS-Messungen Rauigkeiten im Bereich von 10Å für unter identischen Bedingungen präparierte unbeschichtete ITPC-Nanoporen.

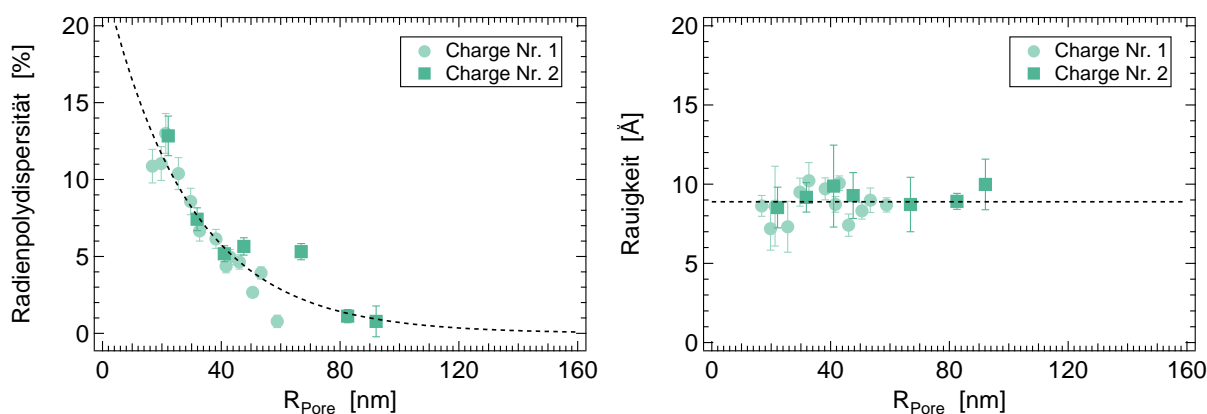


Abbildung 4.5.: Radienpolydispersitäten (links) und Rauigkeiten (rechts) beider Chargen als Funktion des mittleren Porenradius. Die gestrichelten Linien stellen Führungslinien für das Auge dar. Datenpunkte extrapolierter Radien (vgl. Abbildung 4.4) sind ausgelassen.

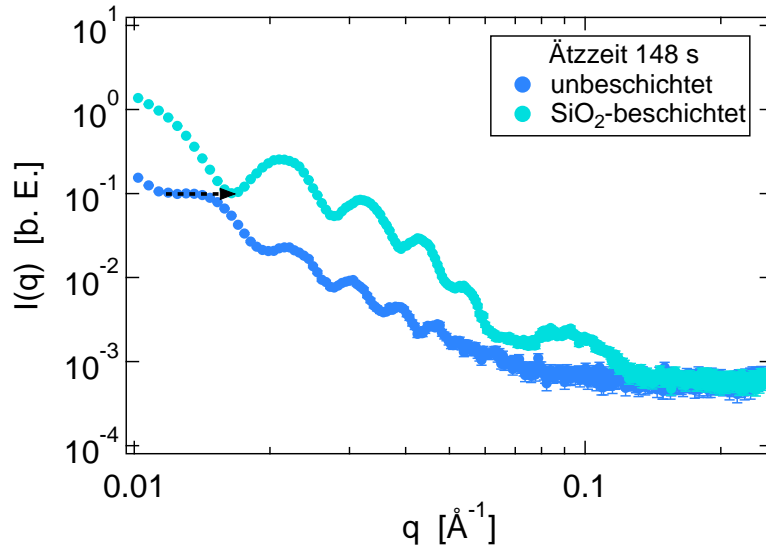


Abbildung 4.6.: Exemplarische Streukurven von ITPC-Nanoporen mit einer Ätzzeit von 148 s im unbeschichteten Zustand sowie nach der ALD-Beschichtung mit 56 Lagen SiO_2 .

4.2 Charakterisierung SiO_2 -beschichteter ITPC-Nanoporen mittels SAXS

An dieser Stelle werden die ITPC-Nanoporen im Anschluss an die ALD-Beschichtung mit SiO_2 charakterisiert, um deren Resultate zu überprüfen. Zusätzlich zu den beiden in Abschnitt 4.1 dargestellten Proben-Chargen werden hier zwei weitere Chargen miteinbezogen, für die keine Referenzmessungen im unbeschichteten Zustand existieren. Um zunächst einen direkten Vergleich der Intensitätsverteilungen im beschichteten und unbeschichteten Zustand zu ermöglichen, sind in Abbildung 4.6 exemplarisch die Streukurven einer 148 s geätzten Folie vor sowie nach dem ALD-Prozess dargestellt. Wie man sieht, zeigen sich analog zum unbeschichteten Zustand auch nach der Beschichtung mit 56 Lagen SiO_2 noch deutlich ausgeprägte Oszillationen. Deren Vorhandensein bestätigt, dass der ALD-Prozess in einer äußerst homogenen SiO_2 -Schicht auf der gesamten Probenoberfläche, insbesondere auch in den Poren selbst, resultiert. Die zylindrische Porengeometrie scheint somit nicht beeinträchtigt zu sein. Diese Erkenntnis steht im Einklang mit der Literatur.^[26,50] Weiterhin führt die SiO_2 -Beschichtung zu einer Verschiebung der Oszillationen zu größeren q -Werten hin (angedeutet durch einen Pfeil in Abbildung 4.6), was der Streuung an kleineren Strukturen entspricht. Dies erfüllt die Erwartung, dass sich der Porenradius durch das Aufbringen einer homogenen Schicht auf die Porenwände verringern sollte. Zudem wird eine Modulation der ursprünglichen Oszillationen durch eine überlagerte, mit der SiO_2 -Schichtdicke korrespondierende Oszillation beobachtet. Besagte Superposition erzeugt die ausgeprägte Schulter der Streukurve bei etwa $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Die Beobachtungen decken sich insgesamt mit der Diskussion des Formfaktors einer zylindrischen Pore mit Schale in Abschnitt 2.3.1.

Abbildung 4.7 zeigt die Streukurven SiO_2 -beschichteter Proben verschiedener Ätzzeiten, welche bereits in Abbildung 4.3 im unbeschichteten Zustand betrachtet wurden. Wie oben festgestellt, umfasst die Streuung modulierte Oszillationen, die analog zu den unbeschichteten Proben mit zunehmender Ätzzeit schmaler werden und sich zu kleineren q -Werten hin verschieben. Auch hier sind die mit dem Porenradius korre-

spondierenden Oszillationen aufgrund der instrumentellen Auflösung für Ätzzeiten ab etwa 250 s kaum noch wahrnehmbar und können oberhalb von etwa 600 s nicht mehr aufgelöst werden. Weiterhin deutet eine Verschiebung der aus der SiO_2 -Beschichtung resultierenden Schulter auf unterschiedliche Schichtdicken für verschiedene Proben-Chargen hin. An alle Streukurven wird die Modellintensität einer zylindrischen Pore mit Schale nach Gleichung (4.2) angepasst. Diese beschreibt alle Streukurven bis zu einer Ätzzeit von 600 s nahezu über den gesamten q -Bereich hinweg sehr gut und liefert verlässliche Resultate für alle Parameter. Lediglich für die kleinsten betrachteten Porenradien weicht das Modell leicht nach unten von den Daten ab. Der Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich eine nicht perfekte Justage des Primärstrahlfängers, welche in zusätzlichen Intensitätsbeiträgen für kleine q durch den Primärstrahl resultiert. Diese kommen nur für die kleinsten Poren zum Tragen, da deren Streuung vergleichsweise schwach ist und ein Minimum im Bereich kleiner q aufweist. Für Ätzzeiten über 600 s, bei denen die Oszillationen der Kurven nicht mehr aufgelöst werden können, ergeben die Anpassungen auch hier keine sinnvollen Werte für die Porenradien und deren Polydispersitäten. Daher werden erneut die Radien extrapoliert (vgl. Charge Nr. 2 in Abbildung 4.8) und für die Anpassungen auf besagten Werten festgehalten. Dies ermöglicht wiederum eine adäquate Beschreibung der entsprechenden Streukurven, wie man in Abbildung 4.7 sieht.

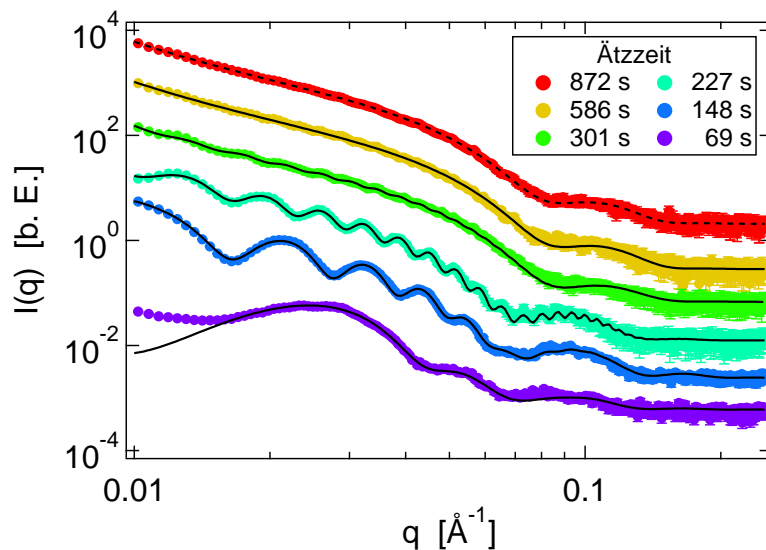


Abbildung 4.7.: Ausgewählte Streukurven SiO_2 -beschichteter ITPC-Nanoporen mit verschiedenen Ätzzeiten (vgl. Abbildung 4.3). Eingezeichnet sind Anpassungen der Modellintensität einer zylindrischen Nanopore mit Schale. Die gestrichelte Linie kennzeichnet eine Anpassung, bei welcher der extrapolierte Porenradius konstant gehalten wird. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

Die aus den Anpassungen bestimmten mittleren Porenradien R_{pore} sowie die Schalenradien $R_{\text{pore}} + \delta_{\text{SiO}_2}$ sind in Abbildung 4.8 für alle vier betrachteten Proben-Chargen in Abhängigkeit der Ätzzeit aufgetragen. Auch für die beschichteten Nanoporen findet sich ein linearer Verlauf des Poren- sowie des Schalenradius als Funktion der Ätzzeit. In allen Fällen sind beide Radien jeweils nahezu parallel zueinander verschoben, was die Einheitlichkeit der SiO_2 -Beschichtung innerhalb der einzelnen Chargen bestätigt.

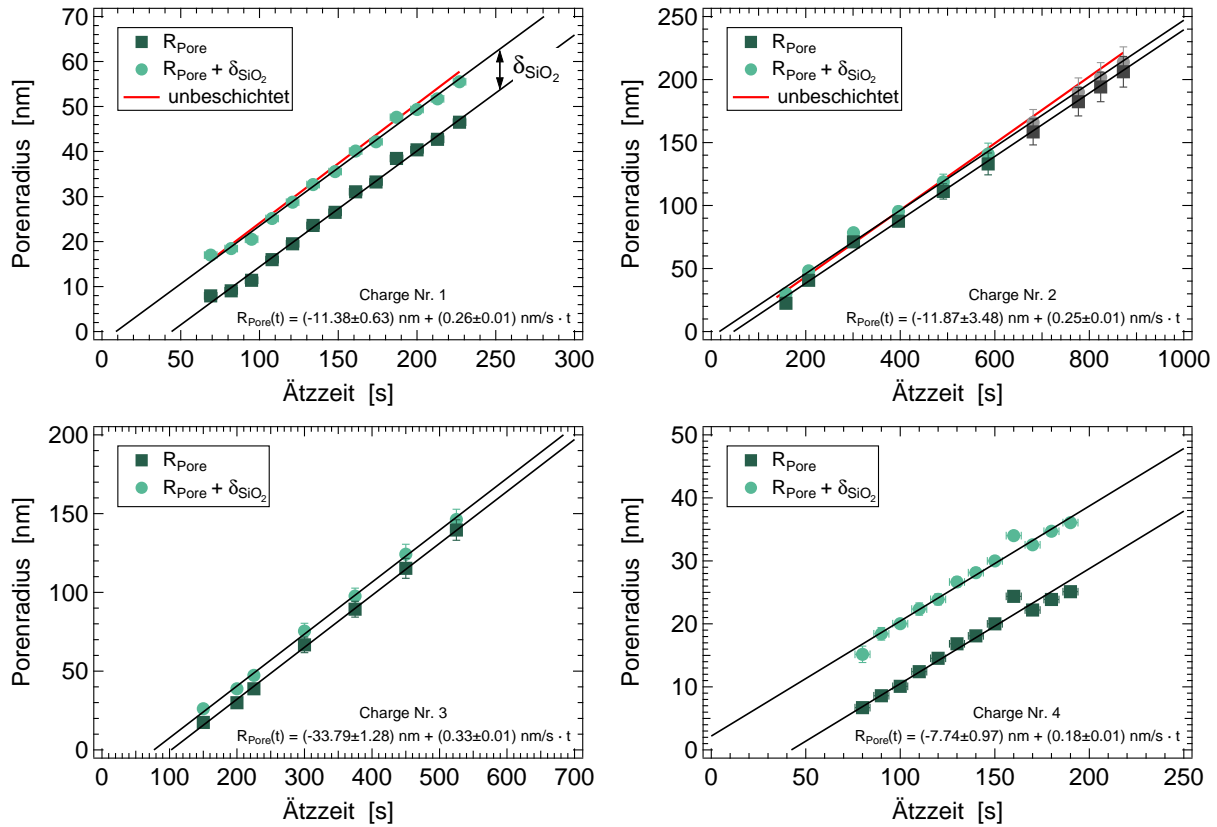


Abbildung 4.8.: Mittlere Porenradien R_{Pore} sowie Schalenradien $R_{\text{Pore}} + \delta_{\text{SiO}_2}$ als Funktion der Ätzeit für alle vier Chargen. Die Linien stellen lineare Anpassungen dar, deren Resultate jeweils in den Grafiken angegeben sind. Graue Datenpunkte markieren extrapolierte Radien. Zum Vergleich sind zudem die Ergebnisse der unbeschichteten Proben für Chargen Nr. 1 und Nr. 2 eingezeichnet. Es sei angemerkt, dass nicht alle charakterisierten Folien auch für weitere Experimente verwendet werden.

Weiterhin sind für die Chargen Nr. 1 und Nr. 2 zum Vergleich die Ergebnisse der unbeschichteten Poren (vgl. Abbildung 4.4) eingezeichnet. Diese sollten den Schalenradien der SiO_2 -beschichteten Poren entsprechen. In der Tat zeigt sich für beide Chargen eine gute Übereinstimmung der Werte. Hieraus lässt sich in Einklang mit der Literatur folgern, dass die ursprüngliche Porenform und -größe durch den ALD-Prozess kaum beeinflusst wird.^[26,50] An die Poren- und Schalenradien werden jeweils simultan Geraden identischer Steigung angepasst. Diese ergeben radiale Ätzzraten von $(0.26 \pm 0.01) \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ (Charge Nr. 1), $(0.25 \pm 0.01) \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ (Charge Nr. 2), $(0.33 \pm 0.01) \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ (Charge Nr. 3) sowie $(0.18 \pm 0.01) \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ (Charge Nr. 4). Hierbei stimmen erwartungsgemäß die Werte der Chargen Nr. 1 und Nr. 2 im Rahmen der Unsicherheiten mit den Ergebnissen der entsprechenden unbeschichteten Proben überein. Die beiden weiteren Chargen zeigen leicht abweichende Ätzzraten, was vermutlich darin begründet liegt, dass für diese jeweils separat angesetzte Natronlauge verwendet wurde. Wie bereits zuvor erwähnt, ist der Ätzprozess äußerst empfindlich gegenüber geringfügigen Schwankungen in deren Konzentration.

Die Schichtdicken δ_{SiO_2} aller Proben, die sich aus den Anpassungen der Modellintensität ergeben, sind in Abbildung 4.9 in Abhängigkeit der Porenradien dargestellt. Hierbei zeigt sich innerhalb jeder der vier Chargen jeweils eine sehr einheitliche Be-

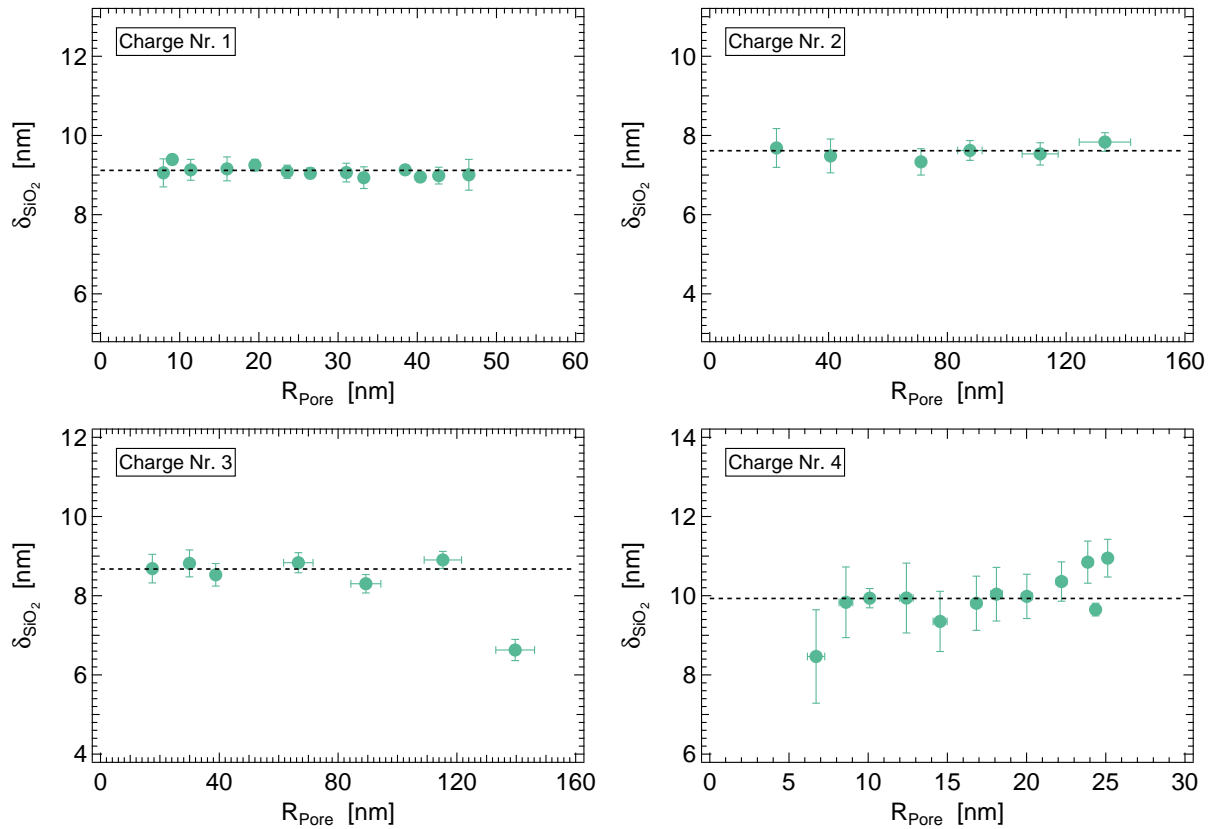


Abbildung 4.9.: Schichtdicken δ_{SiO_2} der SiO_2 -beschichteten ITPC-Nanoporen in Abhängigkeit der Porenradien für alle vier untersuchten Proben-Chargen. Die mittlere Schichtdicke ist jeweils durch eine gestrichelte Linie markiert. Deren nomineller Wert beträgt 10 nm.

schichtung, mit Ausnahme weniger vereinzelter Datenpunkte. Besagte Abweichungen, wie beispielsweise für den größten Porenradius in Charge Nr. 3, werden auf stochastische Störungen des ALD-Prozesses zurückgeführt. Die mittleren Schichtdicken ergeben sich zu $\bar{\delta}_{\text{SiO}_2} = (9.1 \pm 0.1) \text{ nm}$ (Charge Nr. 1), $\bar{\delta}_{\text{SiO}_2} = (7.6 \pm 0.1) \text{ nm}$ (Charge Nr. 2), $\bar{\delta}_{\text{SiO}_2} = (8.6 \pm 0.3) \text{ nm}$ (Charge Nr. 3) sowie $\bar{\delta}_{\text{SiO}_2} = (9.9 \pm 0.2) \text{ nm}$ (Charge Nr. 4). Wie man sieht, zeigen diese Schwankungen im Bereich einiger nm und erreichen größtenteils auch unter Berücksichtigung der Unsicherheiten nicht den nominellen Wert von 10 nm, welchem 56 Lagen SiO_2 entsprechen sollten (vgl. Abschnitt 3.1.1). Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass in diesen Fällen weniger ALD-Zyklen als beabsichtigt appliziert wurden. Da dennoch für alle Proben eine hinreichend dicke und äußerst homogene Beschichtung erzielt wird, ist nicht zu erwarten, dass die zuvor genannten Effekte merkliche Auswirkungen auf nachfolgende Untersuchungen zeigen.

Die relativen Polydispersitäten der Porenradien bzw. die Rauigkeiten der Porenwände der beschichteten ITPC-Nanoporen sind in Abbildung 4.10 links bzw. rechts dargestellt. Für die Polydispersitäten zeigt sich analog zum unbeschichteten Zustand ein starker Anstieg im Bereich kleiner Porenradien, während große Poren nahezu monodispers sind. Auch hier lässt sich der Verlauf mit einer abfallenden Exponentialfunktion beschreiben, welche in Abbildung 4.10 links als Führungslinie für das Auge eingezeichnet ist. Ein Vergleich mit den ebenfalls dargestellten Ergebnissen der unbeschichteten Poren entspricht den Erwartungen: Durch die Reduktion der Porengröße infolge der SiO_2 -Beschichtung

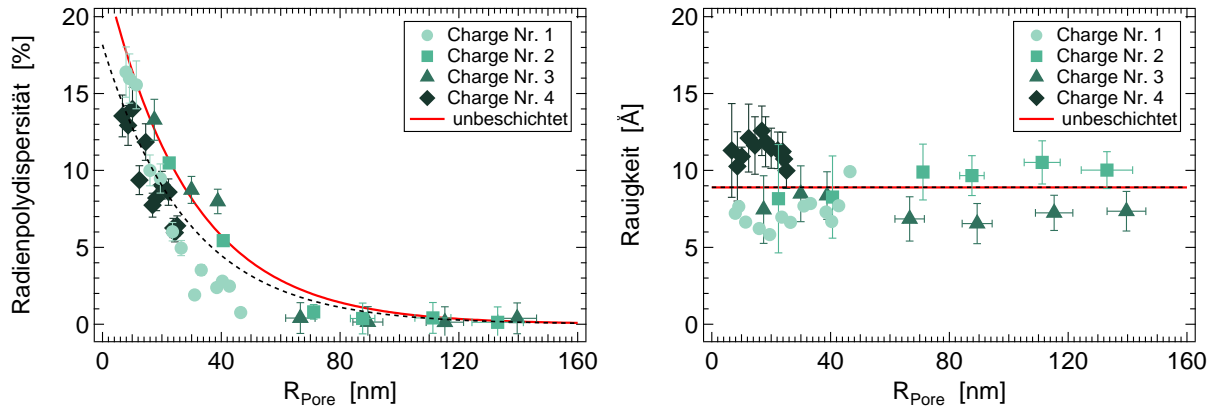


Abbildung 4.10.: Radienpolydispersitäten (links) sowie Rauigkeiten (rechts) der SiO₂-beschichteten Folien als Funktion des mittleren Porenradius. Die gestrichelten Linien stellen Führungslinien für das Auge dar. Datenpunkte extrapolierte Radien (vgl. Abbildung 4.8) sind ausgelassen. Zum Vergleich sind zudem die Ergebnisse der unbeschichteten Proben (Chargen Nr. 1 und Nr. 2) eingezeichnet.

werden die Polydispersitäten insgesamt zu kleineren Porenradien hin verschoben, ohne dabei ihren exponentiellen Verlauf zu ändern. Dies wiederum bestätigt erneut die Homogenität der Beschichtung. Auch die in Abbildung 4.10 rechts aufgetragenen Rauigkeiten belegen deren hohe Qualität: Diese schwanken insgesamt um einen konstanten Wert von etwa $(8.9 \pm 0.3) \text{ Å}$, welcher als Führungslinie für das Auge markiert ist und exakt mit dem eingezeichneten Ergebnis der unbeschichteten Proben übereinstimmt. Folglich wird die Oberflächentopographie der Proben durch die homogene ALD-Beschichtung mit SiO₂ kaum beeinflusst.

4.2.1 Temperaturbeständigkeit der Proben

In diesem Abschnitt wird die Temperaturbeständigkeit der ITPC-Proben überprüft. Deren Kenntnis ist von Bedeutung, damit im Rahmen einer späteren Befüllung der Nanoporen mit verschiedenen Polymeren die Stabilität des Confinements sichergestellt werden kann. Hierzu werden exemplarisch Nanoporen mit einer Ätzzeit von 120 s im unbeschichteten bzw. 160 s im SiO₂-beschichteten Zustand betrachtet. Diese werden während des Erhitzens in Schritten von 10 °C vermessen. Die aus den Anpassungen der entsprechenden Modelle erhaltenen mittleren Porenradien sowie deren Polydispersitäten sind in Abbildung 4.11 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

Wie man sieht, liegen der Porenradius sowie die Radienpolydispersität der unbeschichteten Nanoporen bis zu einer Temperatur von 80 °C konstant bei etwa 24.7 nm bzw. 10.1 %, was durch Führungslinien für das Auge markiert wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur kommt es zur thermischen Verformung der Polycarbonatfolie und folglich auch der Nanoporen, was sich in einer zunehmenden Verkleinerung des Porenradius widerspiegelt. Diese korrespondiert mit einem leichten Anstieg der Radienpolydispersität. Somit markiert 80 °C die Stabilitätsgrenze der unbeschichteten Proben, welche weit unterhalb der Glasübergangstemperatur $T_{g,PC} = 150 \text{ °C}$ von Polycarbonat liegt.^[53] Im Fall der SiO₂-beschichteten Nanoporen liegt der Porenradius bis zu einer Temperatur von 130 °C unverändert bei 24.3 nm, was ebenfalls durch eine Füh-

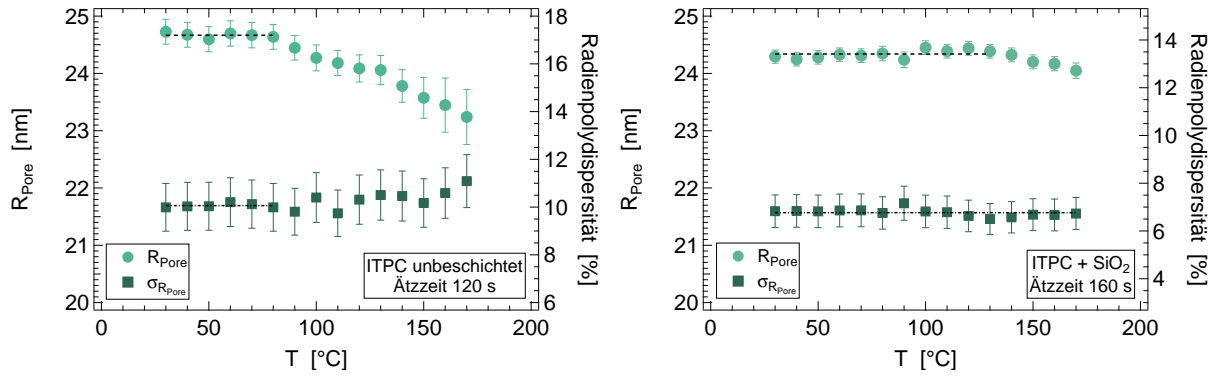


Abbildung 4.11.: Mittlerer Porenradius R_{Pore} sowie dessen Polydispersität $\sigma_{R_{\text{Pore}}}$ für exemplarisch ausgewählte unbeschichtete (links) bzw. SiO_2 -beschichtete Nanoporen (rechts) während des Erhitzens der Proben. Im Temperaturbereich formstabiler Nanoporen sind die konstanten Werte des Porenradius bzw. der Polydispersität durch Führungslinien für das Auge markiert.

ungslinie für das Auge gekennzeichnet wird. Für höhere Temperaturen kommt es auch hier zu einer Verformung der Nanoporen, welche sich in einer leichten Abnahme des Porenradius äußert. Auf die Polydispersität hingegen zeigt sich im betrachteten Temperaturbereich kein signifikanter Einfluss. Diese liegt konstant bei etwa 6,8 %. Folglich erhöht die SiO_2 -Beschichtung die Temperaturbeständigkeit der Nanoporen signifikant, sodass diese bis zu 130 °C formstabil sind.

4.3 AFM-Analyse der Porenradien sowie der Überlappung von Poren

Um einen visuellen Eindruck der SiO_2 -beschichteten Probenoberflächen zu erhalten und eine mögliche Überlappung von Poren zu identifizieren, werden AFM-Messungen an ausgewählten Proben durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt exemplarische Bilder von Nanoporen mit Ätzzeiten von 206 s, 396 s sowie 681 s. Zunächst sei angemerkt, dass die Rauigkeiten der Probenoberflächen bis zu mehrere hundert Nanometer betragen können, was einen starken Kontrast zu den vergleichsweise glatten Wänden der Nanoporen innerhalb der Folien darstellt. Diese sind vermutlich auf das industrielle Herstellungsverfahren der Polycarbonatfolien sowie den Ätzprozess zurückzuführen. Weiterhin offenbaren die Bilder die stochastische laterale Verteilung der Porenöffnungen. Wie zuvor bereits im Rahmen der SAXS-Messungen festgestellt, wird keine signifikante Beeinträchtigung der zylindrischen Porenform durch die SiO_2 -Beschichtung beobachtet.

Um einen Vergleich mit der vorherigen Charakterisierung zu ermöglichen, werden die Abmessungen der auf den AFM-Bildern sichtbaren Porenöffnungen ausgewertet. Das Vorgehen hierzu wird ebenfalls beispielhaft in Abbildung 4.12 illustriert: Über eine Porenöffnung hinweg wird jeweils ein Höhenprofil in horizontaler sowie vertikaler Richtung betrachtet. Wie man der Grafik entnehmen kann, gibt ein solches aufgrund der endlichen Ausdehnung der AFM-Spitze sowie der lediglich oberflächlichen Abtastung der Porenöffnung nicht die zylindrische Volumengeometrie wieder. Jedoch lässt sich der Durchmesser der Öffnung an der Probenoberfläche bestimmen (vgl. Abbildung 4.12). Tabelle 4.1 vergleicht die auf diese Art erhaltenen Porenradien mit den entsprechenden SAXS-Ergebnissen. Für alle betrachteten Proben stimmen beide Werte gut überein. Dies impliziert, dass die via AFM erfassten Porenöffnungen die generelle

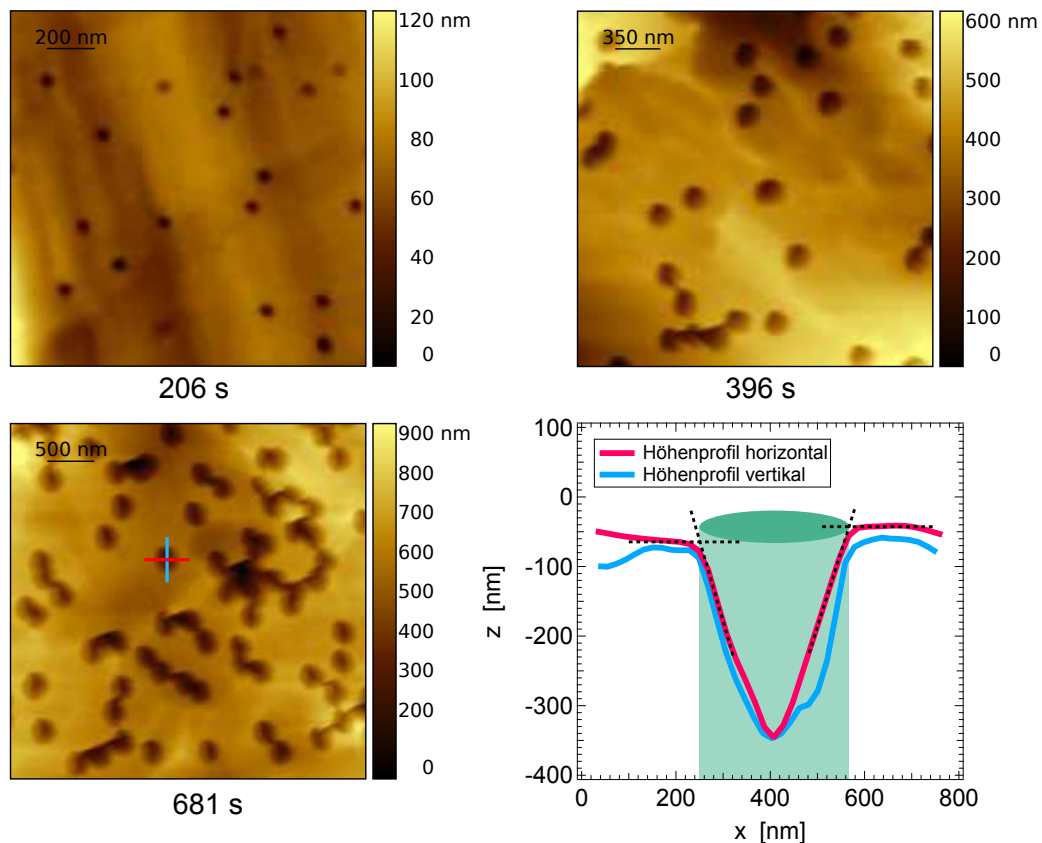


Abbildung 4.12.: Exemplarische AFM-Bilder SiO_2 -beschichteter ITPC-Nanoporen mit Ätzzeiten von 206 s, 396 s sowie 681 s. Die Grafik unten rechts zeigt beispielhaft die Höhenprofile einer Pore entlang der im Bild unten links markierten horizontalen und vertikalen Linien. Das Vorgehen zur Ermittlung des Porendurchmessers ist anhand des horizontalen Porenprofils illustriert: An die abfallenden Flanken innerhalb der Porenöffnung werden jeweils Geraden angepasst und deren Schnittpunkte mit den entsprechenden Plateaus zu beiden Seiten der Porenöffnung bestimmt. Für jede Pore werden die aus dem vertikalen sowie horizontalen Höhenprofil erhaltenen Durchmesser gemittelt. Besagtes Verfahren wird für mindestens sieben Porenöffnungen je Probe durchgeführt.

Tabelle 4.1.: Vergleich der durch AFM- und SAXS-Messungen ermittelten Porenradien für fünf ausgewählte Proben verschiedener Ätzzeiten (* kennzeichnet extrapolierte Radien, vgl. Abbildung 4.8). Zudem sind die mittels der Porendichte (vgl. Abschnitt 3.1.1) sowie der SAXS-Radien berechneten Porositäten der Proben angegeben.

Ätzzeit [s]	AFM R_{Pore} [nm]	SAXS R_{Pore} [nm]	Porosität [%]
206	41.1 ± 2.7	40.7 ± 0.6	2.1 ± 0.1
301	76.0 ± 2.6	71.1 ± 1.4	6.3 ± 0.4
396	96.4 ± 4.5	87.6 ± 4.1	9.5 ± 1.0
681	151.1 ± 6.7	$158.4 \pm 10.3^*$	31.1 ± 4.3
824	202.1 ± 7.5	$194.1 \pm 11.7^*$	46.8 ± 6.1

Porengröße und -form repräsentieren. Ferner sind in Tabelle 4.1 die zugehörigen Porositäten der Proben angegeben. Diese können auf Basis der zylindrischen Porenform unter Verwendung der Porendichte sowie des jeweiligen Porenradius berechnet werden.

Des Weiteren wird die Überlappung von Poren anhand der AFM-Bilder analysiert. Wie man in Abbildung 4.12 erkennen kann, wird für niedrige Ätzzeiten, d. h. kleine Porenradien, keine solche beobachtet. Auch Hossain et al. ^[20] stellen für die vorliegende Porendichte keine messbare Überlappung von Ionenspuren fest. Für größere Porenradien ändert sich die Situation jedoch: Die AFM-Bilder der Ätzzeiten von 396 s und 681 s zeigen eine zunehmende Verschmelzung von Poren, welche mitunter verbundene Reihen oder sogar kleine Cluster bilden. Einzelne Porenöffnungen behalten ihre einheitliche zylindrische Form bei. Um besagten Effekt zu quantifizieren, wird für alle in Tabelle 4.1 aufgelisteten Proben die relative Flächenabdeckung der via AFM sichtbaren Porenöffnungen bestimmt. Unter der Annahme, dass die Poren streng geradlinig und parallel zueinander verlaufen, sollte diese der jeweiligen Porosität entsprechen. Für jede Probe werden AFM-Bilder mit insgesamt mindestens 100 Poren ausgewertet. Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit des Porenradius. Zum Vergleich sind zudem die auf Basis der zylindrischen Porenform berechneten Werte (vgl. Tabelle 4.1) aufgetragen, welche quadratisch mit dem Porenradius skalieren. Da eine Überlappung von Poren mit einer Abnahme der relativen Flächenabdeckung verbunden ist, sollte sich eine solche in einer Abweichung nach unten der mittels AFM bestimmten Datenpunkte von den berechneten Werten zeigen.

Wie man Abbildung 4.13 entnehmen kann, stimmen die gemessenen Werte für Porenradien bis zu etwa 90 nm gut mit den berechneten überein. Folglich tritt in diesem Bereich keine signifikante Überlappung der Nanoporen auf; sie besitzen eine wohldefinierte und einheitliche zylindrische Form. Für größere Poren zeigt sich jedoch eine sichtbare Reduktion der gemessenen relativen Flächenabdeckung im Vergleich zu den

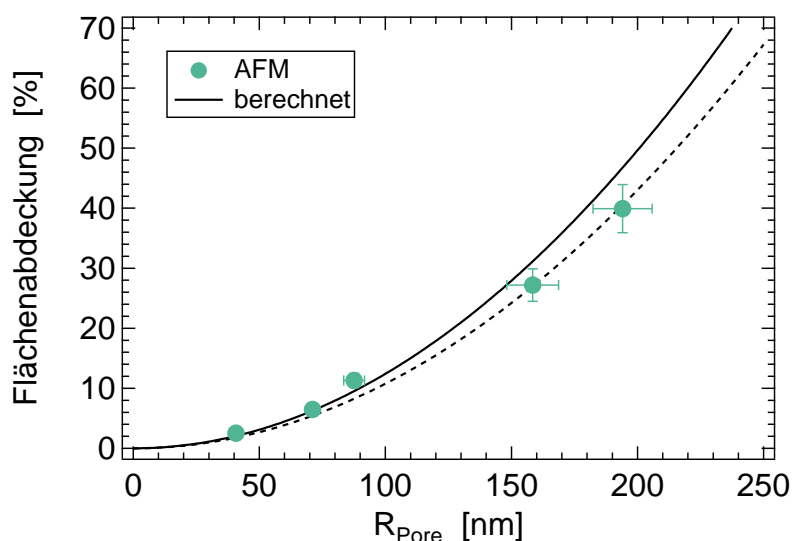


Abbildung 4.13.: Mittels AFM bestimmte relative Flächenabdeckung der Porenöffnungen für die Proben in Tabelle 4.1. Die gestrichelte Linie stellt eine Führungslinie für das Auge dar. Zum Vergleich sind die auf Basis der zylindrischen Porenform berechneten Werte aufgetragen (vgl. Tabelle 4.1), die quadratisch mit dem Porenradius skalieren.

berechneten Werten. Wie oben bereits vermutet, wird dieser Verlust an Flächenabdeckung durch das Verschmelzen von Poren für hohe Ätzzeiten bzw. große Porenradien verursacht. Als Führungslinie für das Auge wird auch hier eine quadratische Abhängigkeit vom Porenradius zugrunde gelegt. Deren Verlauf prognostiziert für die größten in dieser Arbeit betrachteten Poren eine Differenz von etwa 7 %. Der vergleichsweise geringe Verlust an Flächenabdeckung deutet an, dass die Überlappung in den meisten Fällen lediglich einen marginalen Kontakt der Poren umfasst, welche ihre zylindrische Form größtenteils beibehalten. Größere, deformierte Cluster stellen hingegen nur einen kleinen Teil der Überlappung dar. Gleichwohl wird auch in solchen Fällen die strikt parallele Orientierung sowie das hohe Aspektverhältnis der Nanoporen nicht beeinträchtigt. Besagte Beobachtungen stehen in Einklang mit den zuvor diskutierten Ergebnissen der SAXS-Messungen (vgl. Abschnitt 4.2), welche belegen, dass Porenradien bis zu einer Größe von etwa 139 nm aus den Streukurven bestimmt werden können, ohne dass sich ein merklicher Anstieg in der Polydispersität zeigt.

4.4 Zusammenfassung: Charakterisierung der ITPC-Nanoporen

In Kapitel 4 wurden vier Chargen an ionenspurgeätzten Nanoporen sowohl teilweise im unbeschichteten als auch vollständig im SiO₂-beschichteten Zustand mittels SAXS charakterisiert. Die Ätzzeiten lagen insgesamt zwischen 69 s und 872 s, was Porenradien zwischen 16.8 nm und 221.5 nm entsprach. Insbesondere wurde hierbei erfolgreich der Bereich großer Poren ($R_{pore} > 50$ nm) erschlossen. Die strikt lineare Relation zwischen Porenradius und Ätzzeit konnte bestätigt werden. Die Polydispersitäten lagen für die kleinsten Poren bei etwa 12 % und zeigten eine exponentielle Abnahme mit der Porengröße. Poren mit Radien oberhalb von 70 nm erwiesen sich als praktisch monodispers. Die Rauigkeiten der Porenwände lagen bei etwa 9 Å. Weiterhin wurde verifiziert, dass die ALD-Beschichtung der Nanoporen in einer äußerst homogenen SiO₂-Schicht mit einer mittleren Dicke zwischen 7.6 nm und 9.9 nm resultierte. Diese zeigte keine signifikanten Auswirkungen auf die Polydispersitäten sowie Rauigkeiten der Porenwände. Zudem erhöhte sie die Temperaturbeständigkeit der Polycarbonatfolien von 80 °C auf 130 °C. Ferner wurde mittels AFM-Messungen die Überlappung von Poren quantifiziert, wobei sich für die größten hergestellten Porenradien ein Verlust an Flächenabdeckung von etwa 7 % ergab. Insgesamt lässt sich feststellen, dass mit den ITPC-Nanoporen ein ausführlich charakterisiertes zylindrisches Confinement mit einer großen Spanne an Porenradien für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden aufgrund der wohldefinierten sowie temperaturbeständigen Oberfläche ausschließlich SiO₂-beschichtete Nanoporen als Confinement verwendet.



5 Fließkinetik von Polymerschmelzen im Confinement zylindrischer ITPC-Nanoporen

Im folgenden Kapitel wird die Fließkinetik von Polymerschmelzen im Confinement zylindrischer, SiO₂-beschichteter ITPC-Nanoporen untersucht. Dabei soll insbesondere die Gültigkeit der Lucas-Washburn-Gleichung (2.9) überprüft werden. Es ist derzeit nicht abschließend geklärt, ob sich diese grundlegende Relation für das Füllen makroskopischer Kapillaren mit Newtonschen Flüssigkeiten auf die Nanometerskala sowie Nicht-Newtonsche-Flüssigkeiten übertragen lässt.

Im Fall der Füllung von Nanoporen mit niedermolekularen Flüssigkeiten deuten Messungen und Molekulardynamik-Simulationen darauf hin, dass sich die Füllprozesse entweder direkt oder nach Einbeziehung geringfügiger Modifikationen durch die Lucas-Washburn-Gleichung beschreiben lassen. So wird beispielsweise die Kompression eingeschlossener Luft in einseitig geöffneten Nanoporen berücksichtigt^[65–67], die dynamischen Benetzungseigenschaften von Flüssigkeiten in Form eines dynamischen Kontaktwinkels einbezogen^[68,69], die Haftbedingung von Flüssigkeiten an der Porenwand durch Einführung einer 'slip length' modifiziert^[70,71] oder die Absorption von Moleküllagen an den Porenwänden berücksichtigt^[72,73]. Im Gegensatz hierzu zeigt sich für die Fließkinetik von Polymerschmelzen meist eine wesentlich komplexere Situation. In einigen Fällen wird von Abweichungen gegenüber der Lucas-Washburn-Theorie berichtet.^[9] In anderen Fällen wiederum lässt sich die Fließkinetik zwar durch eine Relation der Form $h \propto \sqrt{t}$ zwischen Füllhöhe h und Füllzeit t beschreiben, jedoch treten starke Abweichungen der gemessenen Proportionalitätskonstante gegenüber der Vorhersage der klassischen Lucas-Washburn-Theorie auf, die sich nicht durch simple Modifikationen der Gleichung erklären lassen.^[10–12]

In der vorliegenden Arbeit wird die Fließkinetik durch zeitaufgelöste SAXS-Messungen untersucht. Bereits in Kapitel 4 wurde gezeigt, dass sich die ITPC-Nanoporen sehr gut mittels SAXS charakterisieren lassen. Trägt man auf eine solche nanoporöse Probe eine dünne Schicht einer Polymerschmelze auf, so wird diese durch Kapillarkräfte (vgl. Abschnitt 2.2.1) in die Poren hineingesogen. Geht man von einer kontinuierlichen Füllung der Poren mit der homogenen Schmelze aus, so ist zu erwarten, dass die Elektronendichtedifferenz zwischen Pore und SiO₂-Schicht sinkt und somit die gestreute Intensität abnimmt. Anhand des Zeitverlaufs der Intensitätsabnahme lassen sich Rückschlüsse auf die Fließkinetik ziehen. Auf diese Weise wurden bereits Untersuchungen an unbeschichteten ITPC-Nanoporen durchgeführt.^[13] Dabei wurde eine äußerst starke und unerklärte Verlangsamung der Fließkinetik gegenüber den Vorhersagen der Lucas-Washburn-Gleichung festgestellt. Hier sollen nun weitere Messungen neue Anhaltspunkte zur Erklärung dieses Phänomens liefern. Dafür werden sowohl

SiO₂-beschichtete Nanoporen verwendet, um eine wohldefinierte Porenoberfläche zu gewährleisten, als auch neue Methoden zur Auswertung der Daten genutzt.

Nachfolgend wird zunächst ein Modell zur Beschreibung der zeitaufgelösten SAXS-Messungen entwickelt und diskutiert. Anschließend werden vier Messreihen an dem Homopolymer PDMS unter Variation des Porenradius sowie der Kettenlänge des Polymers vorgestellt. Zuletzt werden Testmessungen an dem Homopolymer PI dokumentiert.

5.1 Modelle zur Beschreibung der zeitaufgelösten SAXS-Messungen

5.1.1 Fließkinetik basierend auf einer fortschreitenden Polymerfront

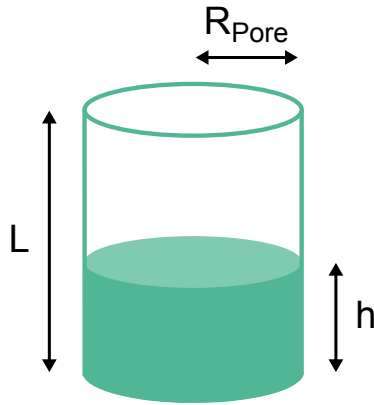


Abbildung 5.1.: Füllung einer einfachen zylindrischen Pore der Länge L mit einer homogenen Polymerschmelze der Elektronendichte n_{Polymer} . h bezeichnet die Füllhöhe.

In früheren Untersuchungen der Fließkinetik von Polymerschmelzen mittels zeitaufgelöster SAXS-Messungen wurden unbeschichtete ITPC-Nanoporen verwendet.^[13] Dabei wurde die Abnahme der gestreuten Intensität für einen festen Wert des Streuvektors q betrachtet und deren Zeitabhängigkeit unter Annahme der Gültigkeit der Lucas-Washburn-Gleichung analysiert. Für unbeschichtete Nanoporen ist dieses Vorgehen gerechtfertigt. Im Kontext der hier verwendeten SiO₂-beschichteten Nanoporen kann besagtes Verfahren jedoch nicht angewendet werden. Dies wird durch die nachfolgende Betrachtung deutlich.

Abbildung 5.1 skizziert die Füllung einer einfachen zylindrischen Pore der Länge L mit einer homogenen Polymerschmelze der Elektronendichte n_{Polymer} . Zur Vereinfachung wird vernachlässigt, dass die Polymerschmelze an der Flüssig-Gas-Grenzfläche einen Meniskus ausbildet. Stattdessen wird von einer gleichmäßig voranschreitenden Polymerfront ausgegangen. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da gemäß Abschnitt 2.2.1 für Flüssigkeiten, welche die Porenwände gut benetzen, der Krümmungsradius des Meniskus ungefähr dem Porenradius entspricht. Folglich ist bei typischen Porenradien von etwa 20 nm die Ausdehnung des Meniskus gegenüber der gesamten Porenlänge von 30 μm vernachlässigbar. Zu einem beliebigen Zeitpunkt sei die Pore bis zu einer Höhe h gefüllt. Streut man nun an der teilweise gefüllten Pore, so überlagern sich die Streuamplitude des ungefüllten und diejenige des gefüllten Porenanteils. Man kann daher den Formfaktor $F(q)$ in zwei Anteile zerlegen:

$$F(q) = k \cdot F_{\text{voll}}(q) + (1 - k) \cdot F_{\text{leer}}(q) \quad (5.1)$$

Dabei ist $F_{\text{leer}}(q)$ der Formfaktor einer leeren zylindrischen Pore, der durch Gleichung (2.24) mit $n_{\text{Pore}} = 0 \frac{\text{e}}{\text{nm}^3}$ gegeben ist. $F_{\text{voll}}(q)$ bezeichnet den Formfaktor einer homogen

gefüllten Pore, welcher ebenfalls durch Gleichung (2.24) gegeben ist, wenn man in der Elektronendichtedifferenz $n_{pore} = n_{polymer}$ setzt. Der dimensionslose Parameter $k = \frac{h}{L}$ (wobei $0 \leq k \leq 1$) gibt den gefüllten Anteil der Pore an. Es folgt dann

$$\begin{aligned} F(q) &= k \cdot 2\pi L (n_{polymer} - n_{PC}) R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q} \\ &\quad + (1-k) \cdot 2\pi L \left(0 \frac{e}{nm^3} - n_{PC} \right) R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q} \\ &= 2\pi L \Delta n' R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

mit $\Delta n' = k \cdot n_{polymer} - n_{PC}$. Es handelt sich hierbei wiederum um den Formfaktor einer einfachen zylindrischen Pore, jedoch mit einer modifizierten Elektronendichtedifferenz $\Delta n'$. Somit folgt, dass die gestreute Intensität $I(q) \propto \langle F(q)^2 \rangle$ der teilgefüllten Pore zu jedem Zeitpunkt des Füllprozesses der mit einem konstanten Faktor herunterskalierten Intensität einer leeren Pore entspricht. Daher genügt es, die zeitabhängige Intensitätsabnahme an einem beliebigen Punkt der Streukurve zu betrachten, um Informationen über die Füllkinetik zu erhalten.

Für die in dieser Arbeit untersuchten SiO₂-beschichteten Nanoporen ist dies nicht der Fall. Abbildung 5.2 links skizziert die Füllung einer solchen Pore mit einer homogenen Polymerschmelze der Elektronendichte $n_{polymer}$. Auch hier lässt sich der resultierende Formfaktor aus den gewichteten Formfaktoren einer gefüllten und einer ungefüllten Pore zusammensetzen. Diese sind durch Gleichung (2.26) gegeben, wenn man jeweils $n_{pore} = n_{polymer}$ bzw. $n_{pore} = 0 \frac{e}{nm^3}$ setzt:

$$\begin{aligned} F(q) &= k \cdot F_{voll}(q) + (1-k) \cdot F_{leer}(q) \\ &= k \cdot 2\pi L \left[(n_{polymer} - n_{SiO_2}) R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q} \right. \\ &\quad \left. + (n_{SiO_2} - n_{PC}) (R_{pore} + \delta_{SiO_2}) \frac{J_1(q(R_{pore} + \delta_{SiO_2}))}{q} \right] \\ &\quad + (1-k) \cdot 2\pi L \left[\left(0 \frac{e}{nm^3} - n_{SiO_2} \right) R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q} \right. \\ &\quad \left. + (n_{SiO_2} - n_{PC}) (R_{pore} + \delta_{SiO_2}) \frac{J_1(q(R_{pore} + \delta_{SiO_2}))}{q} \right] \\ &= 2\pi L (k \cdot n_{polymer} - n_{SiO_2}) R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q} \\ &\quad + 2\pi L (n_{SiO_2} - n_{PC}) (R_{pore} + \delta_{SiO_2}) \frac{J_1(q(R_{pore} + \delta_{SiO_2}))}{q} \end{aligned} \quad (5.3)$$

In diesem Fall enthält nur der erste Term des resultierenden Formfaktors einen modifizierten Elektronendichtekontrast. Durch die fortschreitende Füllung wird die durch den Porenradius bestimmte Oszillation $J_1(qR_{pore})$ zunehmend schwächer gegenüber der aus der SiO₂-Beschichtung resultierenden Oszillation $J_1(q(R_{pore} + \delta_{SiO_2}))$ gewichtet.

Gemäß vorgenannten Betrachtungen ist zu erwarten, dass es sich bei der während des Füllvorgangs gemessenen Intensität nicht einfach um die skalierte Intensität einer leeren beschichteten Pore handelt. Stattdessen treten komplexere Änderungen in der Form der Streukurve auf. Für eine korrekte Auswertung müssen die gemessenen Streukurven daher in ihrer Gesamtheit beschrieben werden. Die resultierende Gesamtintensität unter Berücksichtigung aller relevanter Parameter (Radienpolydispersität etc.) ergibt sich dann, wie in Abschnitt 4 beschrieben, aus Gleichung (4.2) in Kombination mit dem Formfaktor in Gleichung (5.3). Abbildung 5.2 rechts zeigt beispielhaft berechnete Streukurven für verschiedene Füllstände k . Man kann eine generelle Abnahme der Intensität mit fortschreitender Füllung erkennen, jedoch ist diese für kleine q wesentlich stärker ausgeprägt als für große. Damit einher geht eine Formänderung der Streukurve: Im Bereich kleiner q bildet sich ein zusätzliches Minimum aus, während das darauffolgende Minimum sich zu leicht größeren q verschiebt. Auch wandert das durch die modulierende Oszillation der SiO_2 -Schale erzeugte Minimum zu kleineren q -Werten. Der Füllvorgang unterscheidet sich somit stark von dem einer unbeschichteten Pore.

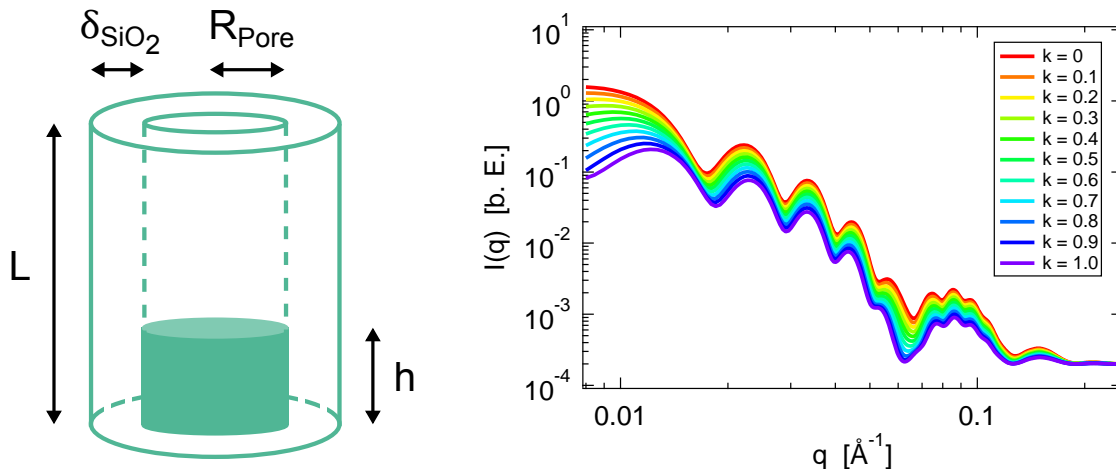


Abbildung 5.2.: Links: Skizze der Füllung einer SiO_2 -beschichteten zylindrischen Pore der Länge L mit einer homogenen Polymerschmelze der Elektronendichte n_{polymer} in Form einer gleichmäßig fortschreitenden Front. Rechts: Aus Gleichung (4.2) und (5.3) berechnete Intensität während des Füllprozesses. Die hierfür verwendeten Werte sind $R_{\text{pore}} = 25 \text{ nm}$, $\delta_{\text{SiO}_2} = 10 \text{ nm}$, $n_{\text{PC}} = 380 \frac{\text{e}}{\text{nm}^3}$, $n_{\text{SiO}_2} = 600 \frac{\text{e}}{\text{nm}^3}$, $\sigma_R = 0.03$, $\sigma_{\Delta q} = 0.0017 \text{ \AA}^{-1}$, $\sigma_D = 8 \text{ \AA}$, $C = 10^{-20}$, $I_U = 0.0002 \text{ b. E.}$ sowie $n_{\text{polymer}} = 340 \frac{\text{e}}{\text{nm}^3}$. Der Parameter $k = \frac{h}{L}$ gibt den gefüllten Anteil der Pore an.

Nun muss noch ein weiterer Aspekt berücksichtigt werden: Das Aufbringen einer Polymerschicht auf die Proben im Rahmen der Fließkinetik-Messungen kann, je nach Dicke der Polymerschicht, zu einer signifikanten Absorption der Röntgenstrahlung führen. Fällt ein Strahl mit Intensität I_0 auf ein Material der Dichte ρ und Dicke d , so gilt für die transmittierte Intensität:^[74]

$$I = e^{-\mu_l d} I_0 = \alpha I_0 \quad (5.4)$$

α wird als Transmissionsfaktor definiert. μ_l ist der lineare Schwächungskoeffizient des Materials. Für das Homopolymer PDMS ergibt sich bei der typischen Photonenenergie einer Kupferanode (8 keV) ein Wert von etwa $\mu_{l,\text{PDMS}} = 19 \text{ cm}^{-1}$.^[74,75] Dies bedeutet,

dass selbst sehr dünne Polymerschichten schon zu starker Absorption führen: Im genannten Beispiel ergibt sich für $d = 0.1$ mm ein Transmissionsfaktor von $\alpha = 0.83$ und für $d = 0.5$ mm ist $\alpha = 0.39$.

An der SAXS-Laboranlage der TU Darmstadt überwacht eine Photodiode auf dem Primärstrahlfänger die transmittierte Intensität des Primärstrahls. Jedoch zeigt eine Normierung auf diese keine Auswirkungen auf die Messdaten, da die Auflösung der Photodiode offenbar unzureichend ist und die aufgezeichneten Werte stark schwanken. Daher muss der Transmissionsfaktor α bei der Beschreibung von Streukurven polymergefüllter Proben explizit berücksichtigt werden. Abbildung 5.3 verdeutlicht dessen Auswirkungen auf den Füllprozess beispielhaft für zwei unterschiedliche Werte von α . Es wird davon ausgegangen, dass die Polymer-Schichtdicke und somit α während des gesamten Füllprozesses konstant bleibt. Zudem wird angenommen, dass sich die Absorption nicht auf den Untergrund auswirkt, da dieser vorrangig instrumentellen Ursprungs ist. Man sieht, dass gegenüber der leeren Pore ($k = 0$, $\alpha = 1$) durch die Absorption zunächst ein Sprung in der Intensität resultiert, der für kleinere Werte α stärker ausgeprägt ist. Der Füllvorgang selbst läuft, abgesehen von besagtem Offset, wie zuvor beschrieben ab.

Es ist anzumerken, dass es sich bei dem Transmissionsfaktor α lediglich um eine konstante Skalierung der Intensität handelt. Im Fall unbeschichteter Poren kann somit nicht zwischen den Parametern α und k , also zwischen den Effekten von Absorption und Füllung, unterschieden werden, da beide die Intensität auf dieselbe Art beeinflussen. Selbst für die hier untersuchten SiO_2 -beschichteten Poren zeigt sich, dass man im Bereich kleiner Füllstände, in dem sich die Form der Streukurve zunächst wenig ändert, schlecht zwischen beiden Parametern differenzieren kann. Dies ist besonders relevant, wenn zeitabhängige Änderungen der Absorption auftreten, z. B. durch Fließprozesse des Polymers auf der Probenoberfläche. Da sich solche willkürlichen Prozesse nur schwer quantifizieren lassen, wird zur Vereinfachung die Absorption für jede Messung als konstant angenommen. Die Füllprozesse lassen sich so jeweils mit einem globalen Wert α beschreiben. Gleichzeitig wird ein Auswahlkriterium für auswertbare Fließkinetik-Messungen festgesetzt: Es muss eine signifikante Füllung der beschichteten Poren vorliegen, die mit einer deutlichen Formänderung der Streukurven einhergeht. Dies wird in Abschnitt 5.2.1 im Kontext expliziter Messungen ausführlicher diskutiert.

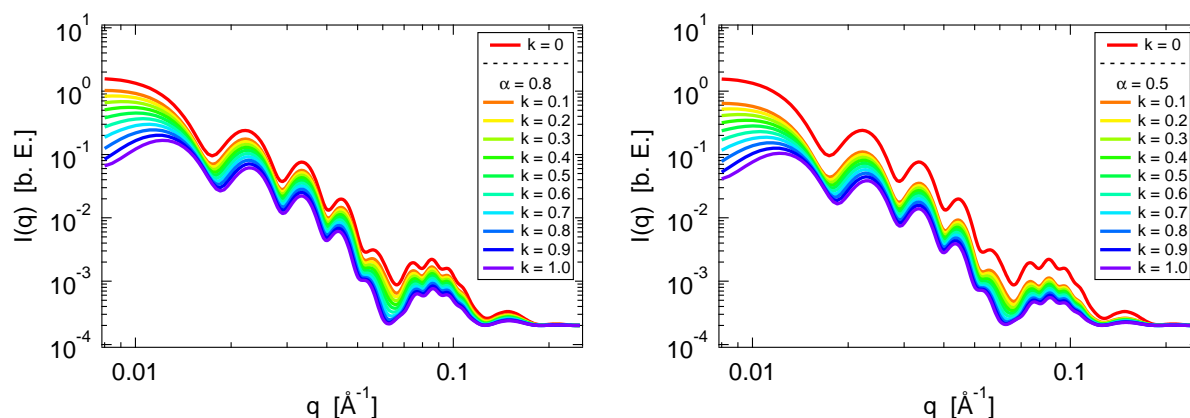


Abbildung 5.3.: Modellintensität eines Füllprozesses analog zu Abbildung 5.2 rechts, jedoch unter Einbeziehung eines Transmissionsfaktors $\alpha = 0.8$ (links) bzw. $\alpha = 0.5$ (rechts) für polymergefüllte Folien.

5.1.2 Fließkinetik basierend auf einem Precursor-Film

An dieser Stelle soll ein alternatives Modell zur Füllung der Nanoporen vorgestellt werden. Dieses beruht auf der Beobachtung eines Precursor-Films bei der Benetzung von Substraten durch Polymerschmelzen. Hierbei handelt es sich um einen dünnen Film mit einer Höhe von einigen Å bis einigen 10 nm, welcher der eigentlichen Polymerfront vorausgeht. Dessen Ausbreitung erfolgt auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala als der nachfolgende eigentliche Benetzungsprozess und bedingt, dass zunehmend mehr Material aus dem ursprünglichen Polymerreservoir in den Film gesogen wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass dieses Phänomen die Herstellung von Polymer-Nanoröhrchen mit Wanddicken im Bereich einiger 10 nm durch temperaturgesteuertes Befüllen nanoporöser Materialien mit Polymerschmelzen ermöglicht. ^[5,76–78] Zudem wird in diesem Zusammenhang von einem temperatur- und molekulargewichtsabhängigen Übergang zwischen verschiedenen Füllmechanismen berichtet: Unterhalb einer durch das Molekulargewicht bestimmten kritischen Temperatur wird eine Füllung mittels einer durch Kapillarkräfte getriebenen Polymerfront (*partial wetting*) beobachtet, oberhalb der kritischen Temperatur tritt hingegen ein Precursor-Film auf (*complete wetting*). ^[78]

Es ist somit naheliegend, dass der Füllprozess in den Nanoporen auch über die Ausbildung und das stetige Anwachsen eines Precursor-Films erfolgen könnte, wie in Abbildung 5.4 links illustriert. In diesem Fall lässt sich die Streuung an der teilgefüllten Pore mittels des Formfaktors einer zylindrischen Pore mit mehreren Schalen (Gleichung (2.25)) beschreiben. Dabei sind insgesamt zwei Schalen zu berücksichtigen: der Precursor-Film mit Schalendicke δ_{Film} und Elektronendichte $n_{Polymer}$ sowie die SiO_2 -Beschichtung mit Schalendicke δ_{SiO_2} und Elektronendichte n_{SiO_2} . Abbildung 5.4 rechts zeigt exemplarisch die berechnete Intensität für verschiedene Filmdicken δ_{Film} . Da es sich bei dem zunehmend dicker werdenden Precursor-Film faktisch um eine zusätzliche

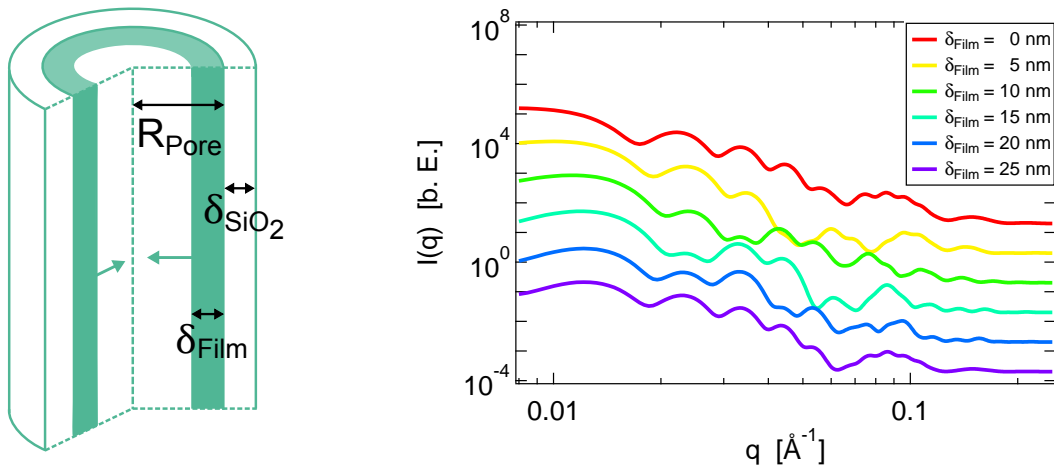


Abbildung 5.4.: Links: Skizze der Füllung einer SiO_2 -beschichteten zylindrischen Pore durch einen anwachsenden Precursor-Film mit Dicke δ_{Film} und Elektronendichte $n_{Polymer}$. Rechts: Berechnete Intensitäten während des Füllprozesses für verschiedene Filmdicken δ_{Film} . Alle weiteren Parameter entsprechen den in Abbildung 5.2 angegebenen Werten. Der Transmissionsfaktor α wird in dieser Darstellung nicht berücksichtigt. Die Kurven sind zur besseren Sichtbarkeit vertikal gegeneinander verschoben.

Schale der beschichteten Pore handelt, wird die gestreute Intensität durch eine weitere, von der Filmdicke abhängige Oszillation moduliert.

Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass das beschriebene Modell im Kontext expliziter Messungen in Abschnitt 5.2 nicht zur Anwendung kommt. Obige Betrachtungen helfen jedoch zu verstehen, wie ein Precursor-Film und damit verbundene alternative Füllmechanismen innerhalb der nachfolgenden Messungen identifiziert werden können. Dies wird im Rahmen der späteren Datenauswertung ausführlicher diskutiert.

5.2 Zeitaufgelöste SAXS-Messungen der Fließkinetik

Nachfolgend werden zeitaufgelöste SAXS-Messungen der Füllung von SiO₂-beschichteten Nanoporen mit Polymerschmelzen betrachtet. Hierbei werden Messreihen an dem Homopolymer PDMS diskutiert, in welchen sowohl der Porenradius als auch die Kettenlänge variiert wird. Dabei kommen vier Molekulargewichte zur Anwendung: 16000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 28000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, 63000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und 139000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Die untersuchten Porenradien liegen zwischen 9 nm und 25 nm, mit Ausnahme des niedrigsten Molekulargewichts: Für letzteres werden vorwiegend größere Porenradien im Bereich von 17 nm bis 140 nm untersucht. Am Ende dieses Abschnitts werden zusätzlich Testmessungen an einer Probe des Homopolymers PI mit einem Molekulargewicht von 47000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ dokumentiert.

Die Messreihe an PDMS 16k wurde am Forschungszentrum Jülich mit Unterstützung von Dr. Martin Dulle durchgeführt. Die Rohdaten der Messreihen an PDMS 28k, PDMS 63k sowie PDMS 139k wurden von M.Sc. Manuela Lukas an der Laboranlage der TU Darmstadt aufgenommen. Die Messungen an PI 47k erfolgten ebenfalls an letzterer Anlage.

Anmerkungen zur Durchführung und Auswertung der SAXS-Messungen

Bei allen Messungen wird wie folgt verfahren: Ein zugeschnittenes Stück der ITPC-Folie wird in den Probenhalter eingespannt. Für jede Probe erfolgt zunächst eine Referenzmessung im ungefüllten Zustand. Anschließend wird das Polymer manuell aufgetragen. Hierbei wird sichergestellt, dass die Folie komplett benetzt ist und gleichzeitig versucht, eine möglichst dünne Benetzung zu erzielen und überschüssiges Polymer im Strahl zu vermeiden. Danach wird eine programmierte Messschleife gestartet. Im Fall der Messungen an der Laboranlage der TU Darmstadt beträgt diese je 5 min für die erste Viertelstunde, anschließend 5 Intervalle von je 15 min, 4 Intervalle von je 30 min, 6 Intervalle von je 60 min und zuletzt 3 h-Intervalle. Eine Verzögerung von etwa 2 min zwischen dem Aufbringen des Polymers auf die Folie und dem Start der Messschleife (u. a. durch Verschließen und Evakuierung der Probenkammer) wird für alle Füllzeiten als Offset berücksichtigt. Im Fall der Messungen am Forschungszentrum Jülich betragen die Messintervalle 15 s. Auch hier werden Verzögerungen von etwa 25 s zwischen Probenpräparation und Start der Messschleife in Form eines Offsets bedacht. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Auswertung aller Fließkinetik-Messungen erfolgt nach demselben Schema: Es wird das in Abschnitt 5.1.1 vorgestellte Modell mit dem Formfaktor einer teilgefüllten Pore nach Gleichung (5.3) in Kombination mit einem Transmissionsfaktor gemäß Gleichung (5.4) verwendet. Dieses wird jeweils simultan an die Streukurve der verwendeten SiO₂-beschichteten ITPC-Probe im leeren Zustand sowie alle Streukurven des

darauffolgenden Füllprozesses angepasst. Dabei werden für die leere Probe der Füllstand und der Transmissionsfaktor auf den Werten $k = 0$ und $\alpha = 1$ festgehalten. Für die Streukurven des Füllprozesses wird der Füllstand k jeweils individuell variiert, der Transmissionsfaktor α hingegen global. Die Elektronendichte n_{Polymer} der füllenden Polymerschmelze wird auf dem in Abschnitt 3.1.2 angegebenen Wert festgehalten. Alle weiteren Parameter (Porenradius, Radienpolydispersität etc.) werden gemäß der Anmerkungen in Abschnitt 4 global variiert. Die Auswertung erfolgt mittels der Software Igor Pro in Kombination mit dem Motofit-Paket.

5.2.1 Fließkinetik-Messungen mit PDMS

Das Homopolymer PDMS eignet sich aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften (vgl. Abschnitt 3.1.2) ideal für Fließkinetik-Messungen. Sowohl seine Glasübergangs- als auch seine Schmelztemperatur liegen weit unterhalb von 0°C , sodass für einen großen Bereich an Molekulargewichten bei Raumtemperatur eine äußerst homogene Schmelze vorliegt. Folglich ermöglicht PDMS die Beobachtung der reinen Fließkinetik der Polymerschmelze innerhalb der Nanoporen, ohne potentiell störende Beiträge durch eine Strukturbildung des Polymers.

Darstellung und Diskussion der Füllmessungen

Abbildung 5.5 links zeigt Streukurven des zeitaufgelösten Füllprozesses von PDMS in SiO_2 -beschichteten ITPC-Nanoporen für vier beispielhafte Kombinationen von Molekulargewichten und Porenradien. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hierbei nur ausgewählte Zeitpunkte dargestellt. Auf Basis der Lucas-Washburn-Gleichung (2.9) lässt sich zusammen mit den Materialeigenschaften der PDMS-Proben (Tabelle 3.2) die erwartete Zeitdauer bis zur vollständigen Füllung der Nanoporen mit einer Länge von $30\text{ }\mu\text{m}$ berechnen. So ergeben sich für die vier gezeigten Füllprozesse theoretische Werte von 1.7 s, 3.4 s, 37.5 s und 483.4 s. Würde dies der Realität entsprechen, so könnten ein Großteil der Prozesse mit den hier verwendeten SAXS-Messungen zeitlich nicht hinreichend aufgelöst werden. Im Experiment wird jedoch in den meisten Fällen eine Abnahme der gestreuten Intensität auf einer wesentlich längeren Zeitskala beobachtet. Derartige Abweichungen gegenüber der Lucas-Washburn-Gleichung sind für Polymerschmelzen bereits aus der Literatur bekannt.^[9–13]

Für alle in Abbildung 5.5 links gezeigten Prozesse erkennt man zunächst zwischen der Leermessung zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ und der ersten Streukurve des Füllprozesses einen deutlichen Sprung in der Intensität. Dieser basiert zum Teil auf Absorption durch das aufgebrachte Polymer (vgl. Abschnitt 5.1.1). Überdies existiert zu Beginn der Messungen ein experimentell nicht zugängliches Zeitintervall. Dieses umfasst die Verzögerung zwischen Probenpräparation und Start der Messschleife. Daher ist der Füllprozess zum Zeitpunkt der ersten Messung bereits fortgeschritten oder in einigen Fällen sogar schon abgeschlossen. Ein Beispiel für letzteren Fall zeigt die zweite Grafik in Abbildung 5.5 links. Sofern die Füllung nicht bereits beendet ist, sinkt die Intensität im weiteren Verlauf des Füllprozesses kontinuierlich ab. Besagte Intensitätsabnahme ist im Vergleich zu Fließkinetik-Messungen an unbeschichteten ITPC-Nanoporen wesentlich schwächer

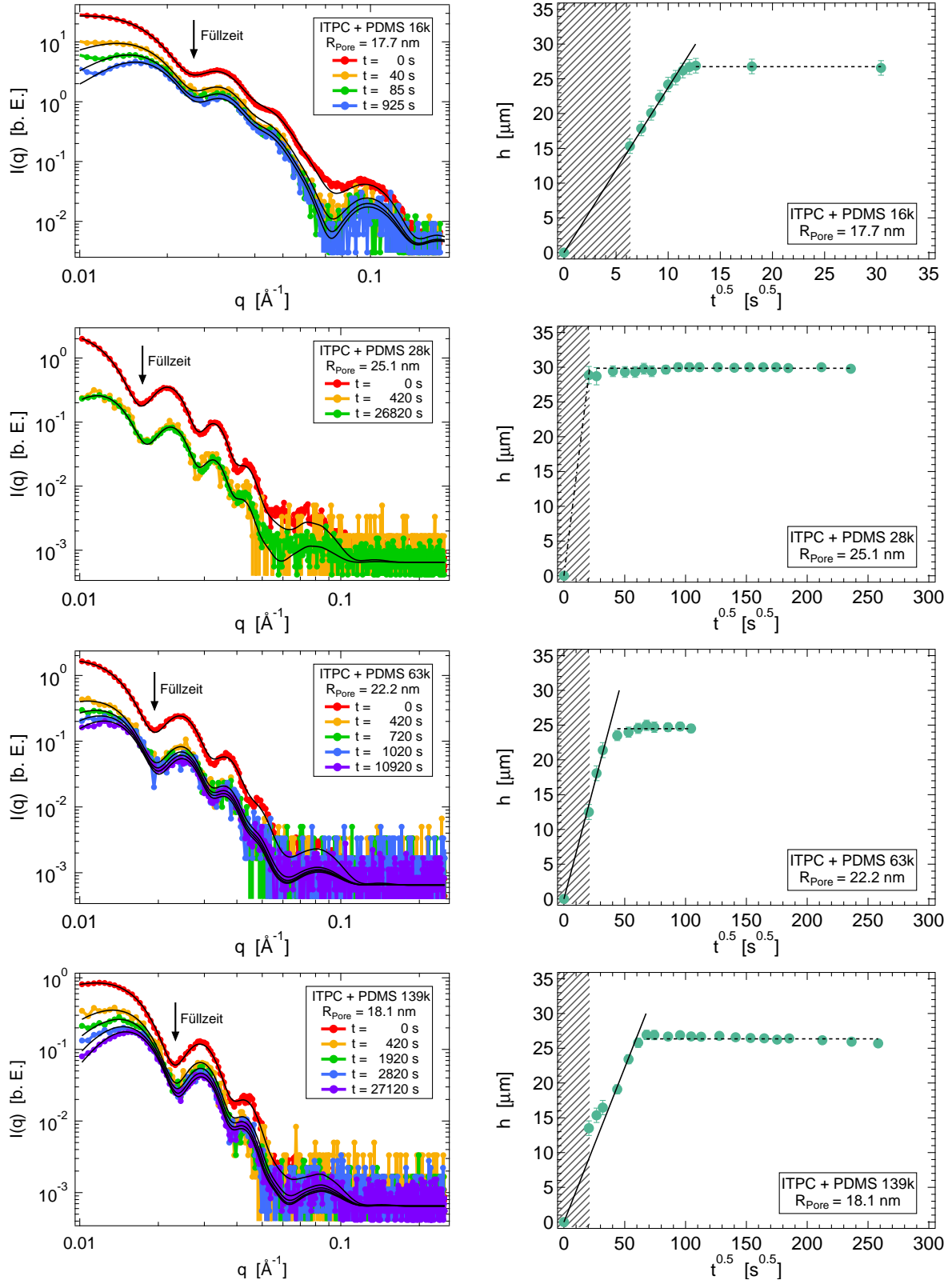


Abbildung 5.5.: Links: Ausgewählte Streukurven des Füllprozesses von PDMS in SiO₂-beschichteten ITPC-Nanoporen für vier verschiedene Kombinationen von Molekulargewichten und Porenradien, zusammen mit den jeweiligen Modell-Anpassungen. Rechts: Aus den Modell-Anpassungen erhaltene Füllhöhen $h = k \cdot 30 \mu\text{m}$ als Funktion von \sqrt{t} . Für nähere Erläuterungen sei auf den begleitenden Text verwiesen.

ausgeprägt, da aufgrund der SiO₂-Beschichtung selbst bei vollständiger Füllung der Poren ein ausgeprägter Elektronendichtekontrast verbleibt.^[13] Mit fortschreitender Füllzeit lässt sich dabei eine Formänderung der Streukurve erkennen: Die Intensität fällt im Bereich kleiner q stärker ab als für den Rest der Kurve und das erste sichtbare Oszillationsminimum verschiebt sich leicht zu größeren q , während das durch die überlagerte Schalen-Oszillation verursachte Minimum einen entgegengesetzten Trend zeigt.

Alle zuvor beschriebenen Aspekte entsprechen dem in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Modell einer gleichmäßig fortschreitenden Polymerfront. Engel et al.^[13] beobachten im Rahmen zeitaufgelöster SAXS-Messungen an unbeschichteten ITPC-Nanoporen während des Füllprozesses eine scheinbare Verkleinerung der Porenradien und deuten diese als Hinweis auf die Existenz eines Precursor-Films. In den hier gezeigten Messungen an SiO₂-beschichteten Nanoporen werden jedoch keine Verschiebungen der Minima oder zusätzliche Oszillationen beobachtet, die auf einen Precursor-Film hindeuten könnten (vgl. Abschnitt 5.1.2). Falls ein solcher existiert, ist er vermutlich so dünn, dass die resultierenden Änderungen in den Streukurven nicht aufgelöst werden können. Folglich werden alle Messungen mittels des Modells einer fortschreitenden Polymerfront nach Gleichung (5.3) in Kombination mit einem Transmissionsfaktor α beschrieben (vgl. Abschnitt 5.1.1). Die in Abbildung 5.5 links eingezeichneten Modell-Anpassungen beschreiben die Streukurven für alle Porenradien und Molekulargewichte über den gesamten Füllprozess hinweg gut. Insbesondere werden alle Formänderungen der Streukurven korrekt erfasst. Es ist jedoch anzumerken, dass für Poren bis zu einem Radius von etwa 18 nm im Bereich kleiner q Abweichungen der Streukurven nach oben von dem Modell auftreten können. Dies ist in der ersten Grafik in Abbildung 5.5 links der Fall. Der Grund hierfür ist eine nicht perfekte Justage des Primärstrahlfängers, welche in zusätzlichen Intensitätsbeiträgen für kleine q durch den Primärstrahl resultiert. Für kleinere Poren kommen diese stärker zum Tragen (vgl. Abschnitt 4.2). Betroffene Datenpunkte werden im Rahmen der Modell-Anpassungen mittels einer Maske ausgeschlossen.

Aus den Modell-Anpassungen erhält man direkt den Füllstand k zu jedem Zeitpunkt des Füllprozesses. Aus diesem lässt sich wiederum über die nominelle Dicke der ITPC-Folien die Füllhöhe zu $h = k \cdot 30 \mu\text{m}$ berechnen. Im Rahmen der Lucas-Washburn-Gleichung (2.9) wird eine Relation der Form $h \propto \sqrt{t}$ erwartet. Um diese zu überprüfen, werden in Abbildung 5.5 rechts die aus den zuvor beschriebenen Füllmessungen erhaltenen Füllhöhen h als Funktion von \sqrt{t} aufgetragen. Der experimentell nicht zugängliche Zeitbereich ist dabei jeweils durch eine Schraffur gekennzeichnet.

Wie aus Abbildung 5.5 rechts ersichtlich wird, zeigen alle Messungen zunächst einen Anstieg der Füllhöhe, gefolgt von einem Abflachen auf ein nahezu konstantes Niveau. Letzteres wird durch eine gestrichelte Führungslinie für das Auge markiert. Die nominelle Höhe der Nanoporen beträgt $30 \mu\text{m}$. Alle aus den hier vorgestellten Messungen bestimmten Füllhöhen erreichen Niveaus zwischen $12 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$, wobei sich keine polymer- oder porenradienabhängige Systematik zeigt. Aus der Literatur ist bekannt, dass in den Poren eingeschlossene Luft ein Grund für das Nichterreichen einer vollständigen Füllung sein kann.^[65,67] Da die ITPC-Nanoporen jedoch beidseitig geöffnet sind, wird ein solcher Effekt ausgeschlossen. Ein weiterer Einflussfaktor ist die in den Anpassungen nach Gleichung (5.3) verwendete Elektronendichte n_{polymer} der Polymerschmelze. Diese bestimmt den resultierenden Elektronendichtekontrast und beeinflusst somit den Wert des Füllparameters k . Die in Abschnitt 3.1.2 angegebenen Elektronen-

dichten der PDMS-Proben werden anhand der Elektronenanzahl sowie der jeweiligen Massendichte berechnet und sind folglich vergleichsweise präzise. Zudem zeigt sich, wie beispielsweise in der zweiten Grafik in Abbildung 5.5 rechts, dass in einigen Fällen tatsächlich nahezu die nominelle Füllhöhe von $30\text{ }\mu\text{m}$ erreicht wird. Dies spricht ebenfalls dafür, dass die genutzten Werte der Elektronendichten korrekt sind. Als mögliche Erklärung für die beobachteten Schwankungen in der End-Füllhöhe kommen Oberflächendefekte innerhalb der Nanoporen infrage. Wie in Kapitel 4 diskutiert, sind die Porenwände nicht perfekt glatt, sondern besitzen infolge des Ätzprozesses eine Rauigkeit im Bereich einiger Ångström. Stochastische Schwankungen dieser Oberflächenbeschaffenheit können sich mutmaßlich auf verschiedene Parameter des Füllprozesses auswirken.

Der Anstieg der Füllhöhe selbst umfasst meist nur wenige Datenpunkte, da die Füllprozesse sich am Rande des zugänglichen Messbereichs bewegen. Aufgrund dieser Beschränkung können keine Aussagen über eventuelle Anomalitäten zu Beginn der Füllung, wie beispielsweise turbulente Strömungsvorgänge^[35], getroffen werden. In allen Fällen lässt sich der Anstieg der Füllhöhe als Funktion von \sqrt{t} im Anschluss an das unzugängliche Zeitintervall durch eine Gerade beschreiben. Entsprechende Anpassungen sind in Abbildung 5.5 rechts eingezeichnet. Die durch die Lucas-Washburn-Gleichung postulierte Zeitabhängigkeit scheint somit für die betrachteten Probensysteme erfüllt zu sein. Die Gültigkeit der Relation $h \propto \sqrt{t}$ wurde in der Literatur bereits mehrfach für Polymerschmelzen verifiziert, unter anderem auch in unbeschichteten ITPC-Nanoporen.^[10–13] Es ist jedoch anzumerken, dass aufgrund des unzugänglichen Zeitintervalls und der meist geringen Anzahl an Datenpunkten eine Restunsicherheit verbleibt. Im Rahmen aller weiteren Analysen wird daher der über die Beziehung $h = \sqrt{at}$ aus der Geradensteigung erhaltene Füllparameter a betrachtet, welcher dessen ungeachtet ein recht generelles Maß für die Füllgeschwindigkeit darstellt.

Ferner sei auf eine in der zweiten Grafik in Abbildung 5.5 illustrierte Besonderheit hingewiesen: In einigen Fällen verläuft der Füllprozess so schnell, dass er komplett im experimentell nicht zugänglichen Zeitintervall liegt. Besagte Messungen treten ebenso wie solche, bei denen nur eine sehr geringe Füllung der Poren ($k \leq 0.2$) stattfindet, stochastisch im Rahmen der Untersuchungen auf. Füllprozesse, in denen die Füllung zum Zeitpunkt des ersten Messintervalls bereits abgeschlossen ist, werden nachfolgend gesondert gekennzeichnet. Wie in der zweiten Grafik in Abbildung 5.5 rechts gezeigt, kann in solchen Fällen dennoch eine Gerade (punkt-gestrichelte Linie) durch den ersten Datenpunkt angepasst werden. Diese stellt eine Abschätzung für eine untere Zeitgrenze des Füllprozesses dar. Messungen, bei denen keine signifikante Füllung der Poren erfolgt, werden nicht berücksichtigt. Als eine mögliche Erklärung für die genannten Phänomene kommen wiederum stochastisch auftretende Oberflächendefekte innerhalb der Poren infrage. Eine weitere Möglichkeit ist, dass mikroskopische Lufteinschlüsse in der Polymerschmelze den Füllvorgang undefiniert stören.^[43] Der zugrunde liegende Mechanismus besagter Phänomene kann jedoch letztendlich im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Da bei einem überwiegenden Teil der Messungen der Füllprozess zeitlich aufgelöst werden kann und ein signifikanter Füllstand erreicht wird, ist davon auszugehen, dass diese die physikalische Realität widerspiegeln.

Bei den relevanten Resultaten der Fließkinetik-Messungen handelt es sich um die aus den Modell-Anpassungen erhaltenen Transmissionsfaktoren α sowie um die aus dem zeitabhängigen Verlauf der Füllhöhen extrahierten Füllparameter a . Beide werden

nachfolgend radienabhängig für die vier untersuchten Proben dargestellt und diskutiert. Abbildung 5.6 zeigt zunächst die jeweils global angepassten Transmissionsfaktoren α . Für diese gilt $0 \leq \alpha \leq 1$, wobei ein Wert von $\alpha = 1$ bedeutet, dass keinerlei Absorption vorliegt, wohingegen für $\alpha = 0$ die Polymerschicht den gesamten Strahl absorbiert.

Wie man in Abbildung 5.6 sieht, schwankt der Transmissionsfaktor α für jedes betrachtete Molekulargewicht an PDMS jeweils um einen näherungsweise konstanten Wert. Die geringen Schwankungen innerhalb jeder der vier Messreihen deuten an, dass es im Rahmen des manuellen Aufbringens der Polymerschmelzen auf die ITPC-Folien gelungen ist, für alle untersuchten Proben einer Messreihe jeweils nahezu gleich dicke Polymerschichten zu erzeugen. Dabei zeigt sich jedoch in Abhängigkeit des Molekulargewichts insgesamt eine Tendenz: Für PDMS 16k ergibt sich durchweg ein relativ hoher Transmissionsfaktor, was für geringe Absorption spricht. Für die drei höheren Molekulargewichte nimmt α tendenziell geringere Werte an, was auf stärkere Absorption hindeutet. Die durchschnittlichen Werte von α sind für alle Proben durch eine Führungslinie für das Auge gekennzeichnet. Diese betragen 0.89 ± 0.03 für PDMS 16k, 0.71 ± 0.04 für PDMS 28k, 0.58 ± 0.02 für PDMS 63k und 0.75 ± 0.02 für PDMS 139k. Gemäß Gleichung (5.4) entspricht dies Schichtdicken des Polymers von 0.06 mm, 0.18 mm, 0.29 mm und 0.15 mm. Die mittlere Schichtdicke ist für höhere Molekulargewichte somit tendenziell größer. Dies lässt sich wie folgt erklären: Da mit dem Molekulargewicht auch die Viskosität der PDMS-Schmelze steigt, lässt sich das Polymer zunehmend ungenauer manuell auf die ITPC-Folien auftragen und fließt zudem in geringerem Maße aus dem Strahl heraus, was in dickeren Polymerschichten resultiert.

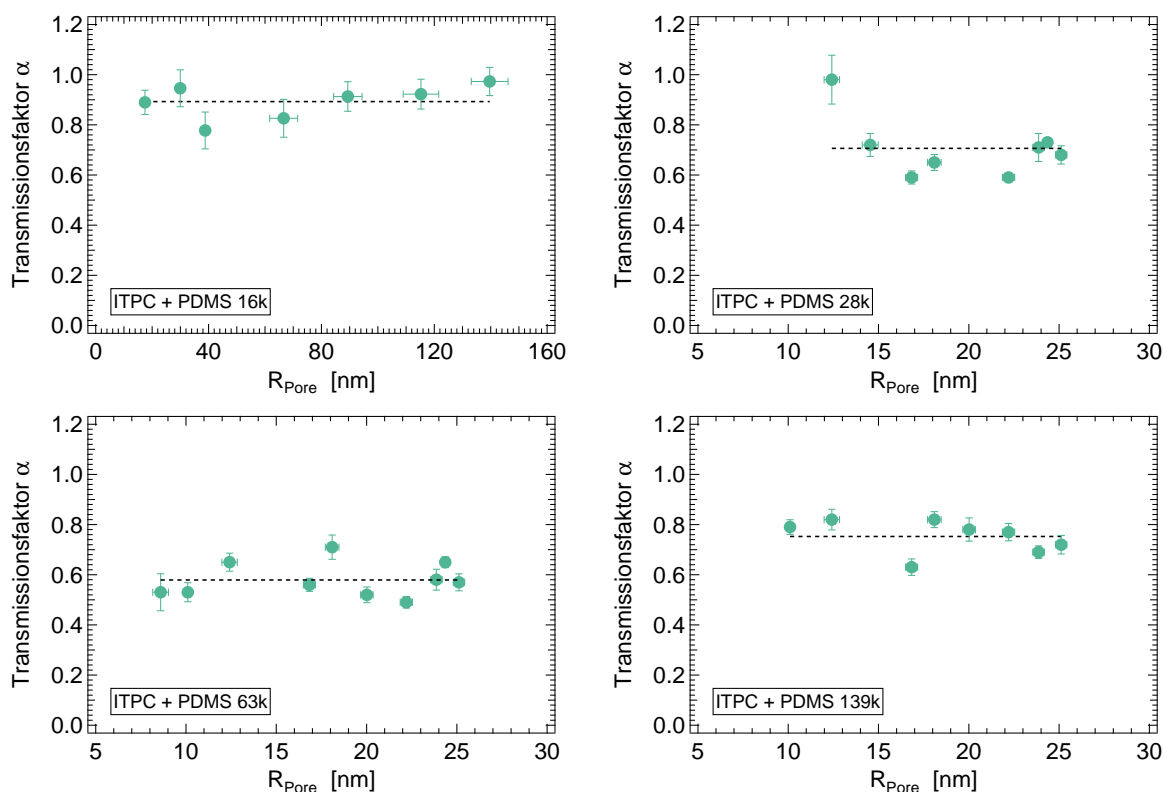


Abbildung 5.6.: Porenradienabhängige Darstellung des jeweils global angepassten Transmissionsfaktors α (mit $0 \leq \alpha \leq 1$) für alle vier untersuchten PDMS-Proben.

Wie zuvor bereits angemerkt, wird der Transmissionsfaktor im Rahmen jedes Füllprozesses näherungsweise als konstant angenommen. Dies entspricht nicht der physikalischen Realität. Durch die vertikale Versuchsanordnung (vgl. Abschnitt 3.2.1) kommt es zum Fließen des Polymers auf der Folie. Dieses ist für Proben mit geringen Viskositäten stärker ausgeprägt. So sinkt durch ein Wegfließen des Polymers die Absorption und die gemessene Intensität steigt an, d. h. es zeigt sich ein gegenläufiger Effekt zur Porenfüllung. Umgekehrt misst man ein verstärktes Absinken der Intensität, falls eine größere Menge Polymer in den Strahl hineinläuft. Wie in Abschnitt 5.1.1 bemerkt, kann für die SiO₂-beschichteten Nanoporen speziell im Bereich kleiner Füllstände, in welchem sich die Form der Streukurve nur wenig ändert, nur schlecht zwischen Füll- und Absorptionseffekten unterschieden werden. Aus diesem Grund werden Messungen, bei denen lediglich ein sehr geringer Füllstand erzielt wird, nicht berücksichtigt. Ferner zeigt sich bei einigen Messungen, z. B. auch in der vierten gezeigten Grafik in Abbildung 5.5 rechts, nach Abschluss des Füllprozesses wieder eine vermeintliche leichte Abnahme der Füllhöhe mit der Zeit. Diese liegt vermutlich in den erwähnten Fließprozessen begründet. Die Näherung einer konstanten Transmission scheint dennoch gerechtfertigt, da davon auszugehen ist, dass der Großteil aller Fließprozesse unmittelbar nach dem Auftragen des Polymers stattfindet und in das experimentell nicht zugängliche Zeitintervall fällt.

Nun werden die Füllparameter a betrachtet. Diese werden gemäß der Relation $h = \sqrt{at}$ aus der quadratischen Steigung der linearen Anpassungen in Abbildung 5.5 rechts ermittelt. Wie bereits festgestellt, verlaufen die Füllprozesse größtenteils wesentlich langsamer als nach der Lucas-Washburn-Theorie erwartet. Um die Abweichungen gegenüber dieser zu analysieren, sind die Füllparameter in Abbildung 5.7 für alle PDMS-Proben in Abhängigkeit des Porenradius dargestellt. Zum Vergleich sind die auf Basis der Lucas-Washburn-Gleichung (2.9) berechneten Füllparameter $a_{LW} = \frac{\sigma \cos(\phi) R_{Pore}}{2\eta}$ eingezeichnet. Für deren Berechnung werden die Werte aus Tabelle 3.2 verwendet.

Gemäß der Lucas-Washburn-Gleichung sollte der Füllparameter linear mit dem Porenradius skalieren. Gleichzeitig wird eine Abnahme mit steigender Viskosität, d. h. mit zunehmendem Molekulargewicht, erwartet. Ein Vergleich der Messwerte mit den theoretischen Werten in Abbildung 5.7 zeigt jedoch sofort, dass für keine der Proben eine Übereinstimmung vorliegt. Für das kleinste Molekulargewicht PDMS 16k werden überwiegend große Porenradien untersucht. In dieser Kombination werden die schnellsten Füllprozesse erwartet. Tatsächlich kann für besagte Probe lediglich der Füllprozess mit dem kleinsten Porenradius zeitlich aufgelöst werden. Dieser verläuft um nahezu zwei Größenordnungen langsamer als durch die Lucas-Washburn-Theorie vorhergesagt. Für alle größeren Porenradien verlaufen die Füllprozesse so schnell, dass sie außerhalb des zugänglichen Messbereichs liegen. Daher sind in diesem Fall keine Aussagen über eine eventuelle Radenabhängigkeit möglich. Alle weiteren Proben weisen unabhängig vom Molekulargewicht ähnliche Messwerte der Füllparameter auf. Da diese offensichtlich nicht mit der Viskosität skalieren, verringert sich die Abweichung gegenüber den theoretischen Werten mit zunehmendem Molekulargewicht. Innerhalb der Messreihen an PDMS 28k, PDMS 63k und PDMS 139k selbst zeigt sich keine klare Übereinstimmung mit der erwarteten Radenabhängigkeit. Ferner ist eine weitere Besonderheit anzumerken: In der Messreihe an PDMS 28k tritt ein starker Ausreißer nach unten gegenüber allen weiteren Messungen auf. Dieser wird durch Klammern um den entsprechenden

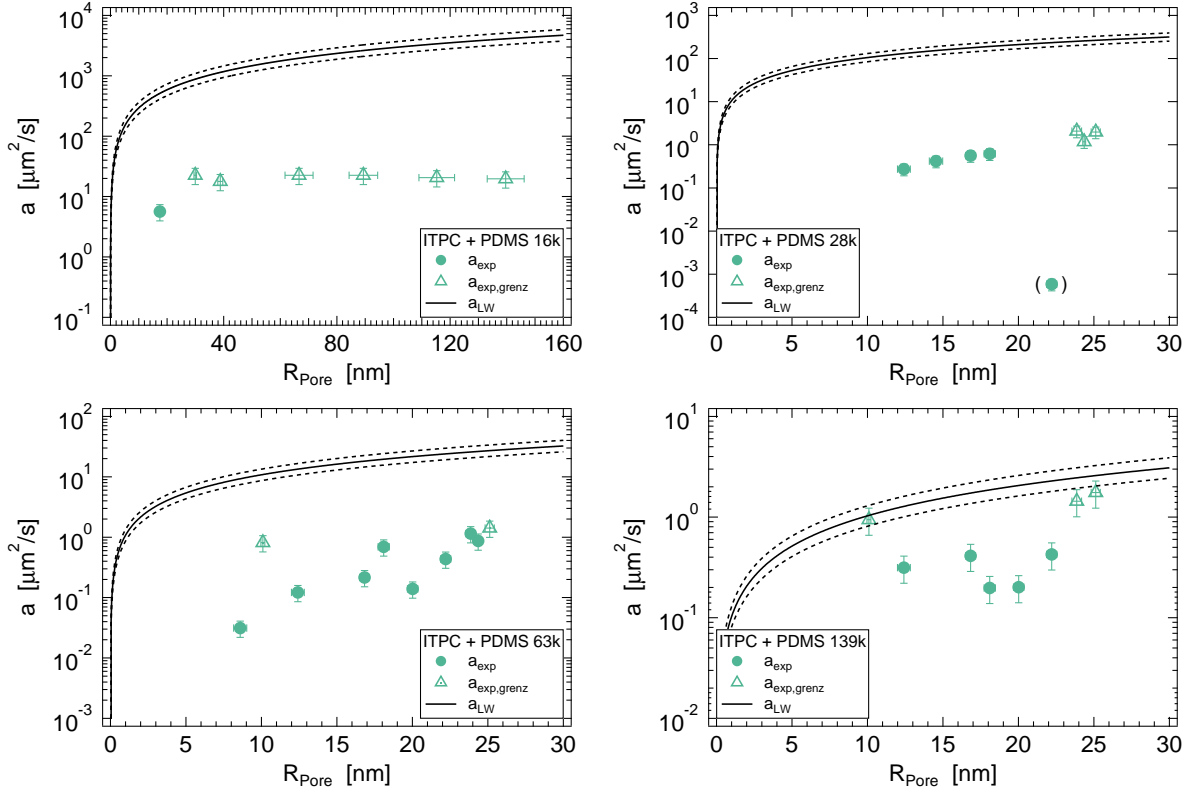


Abbildung 5.7.: Porenradienabhängige Darstellung der experimentell ermittelten Füllparameter a_{exp} für alle vier untersuchten PDMS-Proben zusammen mit den auf Basis der Lucas-Washburn-Gleichung berechneten Werten a_{LW} . Die gestrichelten Linien markieren die Unsicherheiten der berechneten Werte. Füllprozesse, die zeitlich nicht aufgelöst werden können, erlauben lediglich die Abschätzung einer unteren Grenze $a_{\text{exp,grenz}}$ des Füllparameters. Besagte Werte sind gesondert gekennzeichnet.

Datenpunkt gekennzeichnet. In besagtem Fall zeigt der Füllprozess neben einer extremen Verlangsamung zudem ein teilweise vom Lucas-Washburn-Gesetz abweichendes Verhalten mit mehreren linearen Abschnitten unterschiedlicher Steigungen. Als Ursache kommen wiederum Oberflächendefekte der verwendeten ITPC-Probe in Frage. Der zugehörige Datenpunkt wird daher in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

Insgesamt präsentieren die Fließkinetik-Messungen zunächst ein konfuse Bild: Zwar scheint die grundlegende Relation $h = \sqrt{at}$ der Lucas-Washburn-Gleichung erfüllt, jedoch zeigen die Füllparameter a eine teils starke Verlangsamung gegenüber der Vorhersage und folgen nicht der erwarteten Radien- und Viskositätsabhängigkeit. Analoge Beobachtungen wurden bereits für Fließkinetik-Messungen mit unbeschichteten ITPC-Nanoporen beschrieben, wobei besagte Phänomene jedoch unverstanden blieben.^[43] Im nachfolgenden Abschnitt wird nun ein Ansatz zur Interpretation der Ergebnisse vorgestellt.

Da wie zuvor festgestellt die grundlegende Form der Lucas-Washburn-Gleichung erhalten bleibt, kann die beobachtete Verlangsamung der Fließkinetik nur durch eine Modifikation des Füllparameters $a_{LW} = \frac{\sigma \cos(\phi) R_{pore}}{2\eta}$ erklärt werden. Die relevanten Parameter sind hierbei die Viskosität η der Polymerschmelze, deren Benetzungseigenschaften in der Form $\sigma \cos(\phi)$ sowie der Porenradius R_{pore} . Aus der Literatur ist bekannt, dass eine räumliche Einschränkung die Segmentdynamik von Polymeren und somit deren Glasübergangstemperatur stark beeinflussen kann.^[79] So finden beispielsweise Alexandris et al.^[80] für PDMS in Aluminiumoxid-Nanoporen mit einem Durchmesser von 35 nm eine Reduktion von T_g gegenüber dem Bulk von 16 K. Eine solche Reduktion der Glasübergangstemperatur hätte wiederum eine signifikante Verringerung der Viskosität zur Folge, was die Fließkinetik beschleunigen würde. Dies entspricht nicht den experimentellen Beobachtungen. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass die Konformation der Polymerketten im Confinement gegenüber dem Bulk-Zustand erheblich gestört ist. Damit einher geht eine Erhöhung der freien Energie, welche wiederum der dem Füllprozess zugrunde liegenden Kapillarkraft entgegenwirkt. Dieser Effekt führt zu einer effektiven Reduktion der Oberflächenspannung, deren Größenordnung sich abschätzen lässt durch

$$\sigma_{eff} = \sigma \cos(\phi) - \Delta f R_{pore}. \quad (5.5)$$

Dabei gibt Δf die Änderung der freien Energiedichte gegenüber dem Bulk an. Diese lässt sich im Rahmen des Blob-Modells für Polymerketten in Röhren nähern durch $\Delta f = k_B T \frac{b^2}{4\nu_0 R^2}$.^[81] Dabei bezeichnet b die Kuhn-Länge der Polymerkette und ν_0 das Monomer-Volumen. Eine Berechnung für PDMS ($b = 5.6 \text{ \AA}$ ^[82], $\nu_0 = 1.27 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$ ^[53]) bei Raumtemperatur in Poren mit einem Radius von 15 nm resultiert in einer Reduktion der Oberflächenspannung von weniger als 1 %. Somit kann auch dieser Effekt die experimentellen Beobachtungen nicht erklären.

Als letzter möglicher Einflussfaktor verbleibt nur noch der Porenradius. Da im Rahmen der zeitaufgelösten SAXS-Messungen keine signifikante Änderung des Radius der ITPC-Nanoporen festgestellt wird, kann eine solche nur effektiv durch das Polymer selbst in der Pore erfolgen. Ein Phänomen, welches dies ermöglicht, ist bereits seit geraumer Zeit im Zusammenhang der Untersuchung dünner Polymerfilme auf Substraten bekannt: Sowohl Molekuldynamik-Simulationen als auch experimentelle Ergebnisse implizieren, dass sich im Fall attraktiver Wechselwirkungen zwischen Substrat und Polymer eine gebundene Polymerschicht in Substratnähe ausbildet, die den Rest des Films effektiv von der Substrat-Wechselwirkung abschirmt. Innerhalb dieser Schicht kommt es zu einer teils starken Reduktion der Kettendynamik.^[83–87] Von ähnlichen Effekten wird sowohl in Polymer-Nanokompositen^[88] als auch im Zusammenhang von räumlich eingeschränkten Polymeren in Nanoporen^[73,89,90] berichtet. Es ist somit möglich, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen PDMS und der SiO₂-Beschichtung der Nanoporen zur Ausbildung einer immobilen adsorbierten Randschicht der Dicke ΔR des Polymers führt, welche den Porenradius effektiv verkleinert.^[81,91] Die hieraus resultierende Modifikation des Lucas-Washburn-Füllparameters wird im Folgenden dargestellt.

Für den Volumenfluss der Polymerschmelze durch die Pore gilt allgemein

$$\frac{dV}{dt} = \pi R_{pore}^2 \frac{dh}{dt}, \quad (5.6)$$

mit der Füllhöhe h . Effektiv trägt aufgrund der adsorbierten Randschicht jedoch nur ein Teil der Pore mit Radius $R' = R_{pore} - \Delta R$ zum Fluss bei, weshalb sich gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (vgl. Abschnitt 2.2.2) ergibt:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta P}{h} (R_{pore} - \Delta R)^4 \quad (5.7)$$

Der treibende Druck hinter dem Füllvorgang ist unverändert der Kapillardruck $\Delta P = \frac{2\sigma \cos(\phi)}{R_{pore}}$. Insgesamt folgt somit die Differentialgleichung

$$\frac{dh}{dt} h = \frac{\sigma \cos(\phi)}{2\eta} \frac{(R_{pore} - \Delta R)^4}{R_{pore}^3} \quad (5.8)$$

sowie deren Lösung für die Zeitabhängigkeit der Füllhöhe:

$$h(t) = \sqrt{\frac{\sigma \cos(\phi)}{2\eta} \frac{(R_{pore} - \Delta R)^4}{R_{pore}^3} t} = \sqrt{a' t} \quad (5.9)$$

Diese Beziehung gleicht formal der Lucas-Washburn-Gleichung, jedoch mit dem modifizierten Füllparameter^[81,91]

$$a' = \frac{\sigma \cos(\phi)}{2\eta} \frac{(R_{pore} - \Delta R)^4}{R_{pore}^3} = a_{LW} \left(1 - \frac{\Delta R}{R_{pore}}\right)^4. \quad (5.10)$$

Das Modell einer immobilen Randschicht sagt somit korrekt eine Reduktion des Füllparameters gegenüber der Lucas-Washburn-Theorie voraus. Unter der Voraussetzung einer vom Porenradius unabhängigen Randschichtdicke wird dabei im Grenzfall schwachen Confinements, d. h. großer Porenradien ($R_{pore} \gg \Delta R$), das klassische Lucas-Washburn-Verhalten erwartet. Verringert man den Porenradius, so reduziert sich der Füllparameter zunehmend stärker, bis schließlich die Ausdehnungen von Pore und Randschicht kollidieren und der Fluss der Polymerschmelze gänzlich zum Erliegen kommt. Um die Gültigkeit obiger Annahme zu untersuchen, sind in Abbildung 5.8 die experimentell ermittelten Füllparameter in der Form $\frac{a_{exp}}{a_{LW}}$ dargestellt. Dabei wird eine Auftragung in Abhängigkeit des Verhältnisses von Gyrationradius R_g des Polymers zum Porenradius R_{pore} gewählt, welche einen Einblick in den jeweiligen Grad des Confinements ermöglicht. Die Werte der Gyrationradien werden Tabelle 3.2 entnommen.

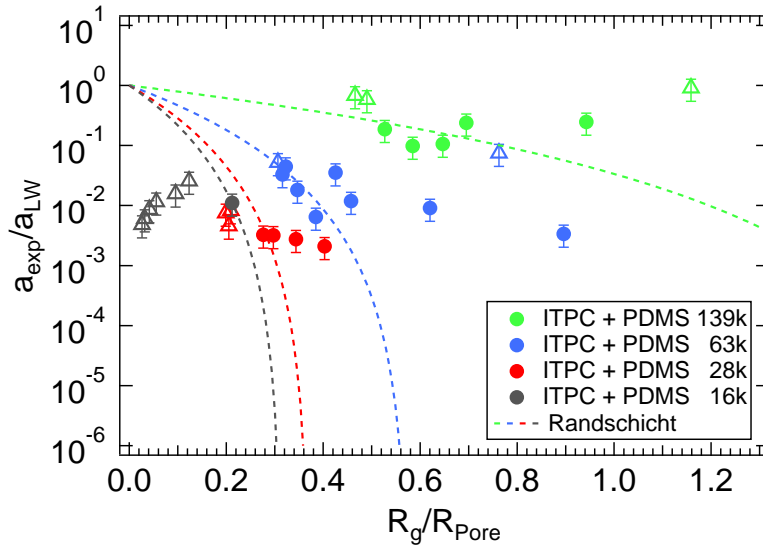


Abbildung 5.8.: Verhältnis zwischen gemessenen und auf Basis der Lucas-Washburn-Gleichung berechneten Füllparametern a_{exp} und a_{LW} als Funktion des Verhältnisses von Gyrationradius R_g zu Porenradius R_{Pore} für alle untersuchten PDMS-Proben. Füllprozesse, die nur die Abschätzung einer unteren Grenze des Füllparameters erlauben, sind durch offene Dreiecke markiert. Die gestrichelten Linien stellen Anpassungen des Randschicht-Modells nach Gleichung (5.10) dar.

An die Daten jedes Molekulargewichts wird separat das Randschicht-Modell nach Gleichung (5.10) angepasst, um die Vorstellung einer adsorbierten Randschicht konstanter Dicke zu überprüfen. Dabei stellt die jeweilige Schichtdicke ΔR den einzigen freien Parameter dar. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Abbildung 5.8 eingezeichnet. Für ΔR ergeben sich hierbei Werte von 11.8 nm (PDMS 16k), 13.5 nm (PDMS 28k), 13.4 nm (PDMS 63k) sowie 6.7 nm (PDMS 139k). Es ist jedoch unmittelbar ersichtlich, dass die getroffene Annahme einer porenradienunabhängigen Randschichtdicke die vorliegenden Daten nicht korrekt beschreibt: Für die drei höchsten untersuchten Molekulargewichte folgen die experimentell ermittelten Füllparameter nicht dem gemäß des Modells erwarteten starken Abfall infolge einer Verringerung des Porenradius. Da für PDMS 16k lediglich ein sicherer Datenpunkte vorliegt, ist in diesem Fall keine Aussage möglich. Als denkbare Erklärung für das beobachtete Verhalten der Füllparameter kommt die Ausbildung unterschiedlich dicker Randschichten innerhalb einer Messreihe infrage. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass sich in der Literatur auch neuere Ansätze zur Berücksichtigung der Dynamik reptierender Ketten unter einem Druckgradienten im Rahmen der Kapillardfüllung finden. Dabei wird sowohl die Reptation der Polymerketten als auch die Bewegung der Entanglements selbst infolge des anliegenden Kapillardrucks miteinbezogen und infolgedessen von einer Beschleunigung des Füllvorgangs berichtet.^[81,92] Das kritische Molekulargewicht für PDMS wird zu $M_{c,PDMS} = 21000 - 33000 \frac{g}{mol}$ angegeben.^[53] Folglich können Reptationseffekte für die drei höchsten untersuchten Molekulargewichte durchaus eine Rolle spielen. Eine Beschreibung der gemessenen Füllparameter auf Basis eines kombinierten Modells aus adsorbierter Randschicht und Reptation gemäß Yao et al.^[81] ist jedoch aufgrund der begrenzten Datenlage wenig aussagekräftig. Die nachfolgende Betrachtung beschränkt sich daher auf den Aspekt der adsorbierten Randschicht. Für eine klare Aussage bezüglich möglicher Reptationsbeiträge sind weiterführende Untersuchungen nötig.

Da die Annahme einer porenradienunabhängigen Randschicht den vorliegenden Daten offensichtlich nicht gerecht wird, kann stattdessen für eine nähere Quantifizierung über Gleichung (5.10) aus den experimentell gemessenen Füllparametern auf die einzelnen Randschichtdicken zurückgeschlossen werden. Abbildung 5.9 zeigt die auf diese Art berechneten Verhältnisse $\frac{\Delta R}{R_{\text{pore}}}$ von Randschichtdicke zu Porenradius für alle vier untersuchten PDMS-Proben. In besagter Darstellung ist zu beachten, dass zeitlich nicht auflösbare Füllprozesse, die zuvor nur die Abschätzung einer unteren Grenze des Füllparameters erlaubten, hier wiederum die Abschätzung einer oberen Grenze für die Randschichtdicke ermöglichen. Diese sind in Abbildung 5.9 gesondert markiert. Möglicherweise beeinträchtigen oder gar verhindern in besagten Fällen die bereits zuvor als Ursache angeführten Oberflächendefekte innerhalb der Nanoporen die Ausbildung einer adsorbierten Randschicht.

Wie man sieht, liegt für PDMS 16k der einzig sichere Wert bei etwa 0.68, was wiederum bedeutet, dass die immobile Randschicht einen Großteil der Pore beansprucht. Über das radienabhängige Verhalten lässt sich für besagtes Molekulargewicht keine weitere Aussage treffen. Für die drei höheren Molekulargewichte zeigt sich keine eindeutige Radienabhängigkeit. Stattdessen scheint sich im betrachteten Porenradienbereich jeweils ein näherungsweise konstantes Verhältnis von ΔR zu R_{pore} einzustellen, d. h. die Randschichtdicke skaliert unmittelbar mit dem Porenradius. Die durchschnittlichen

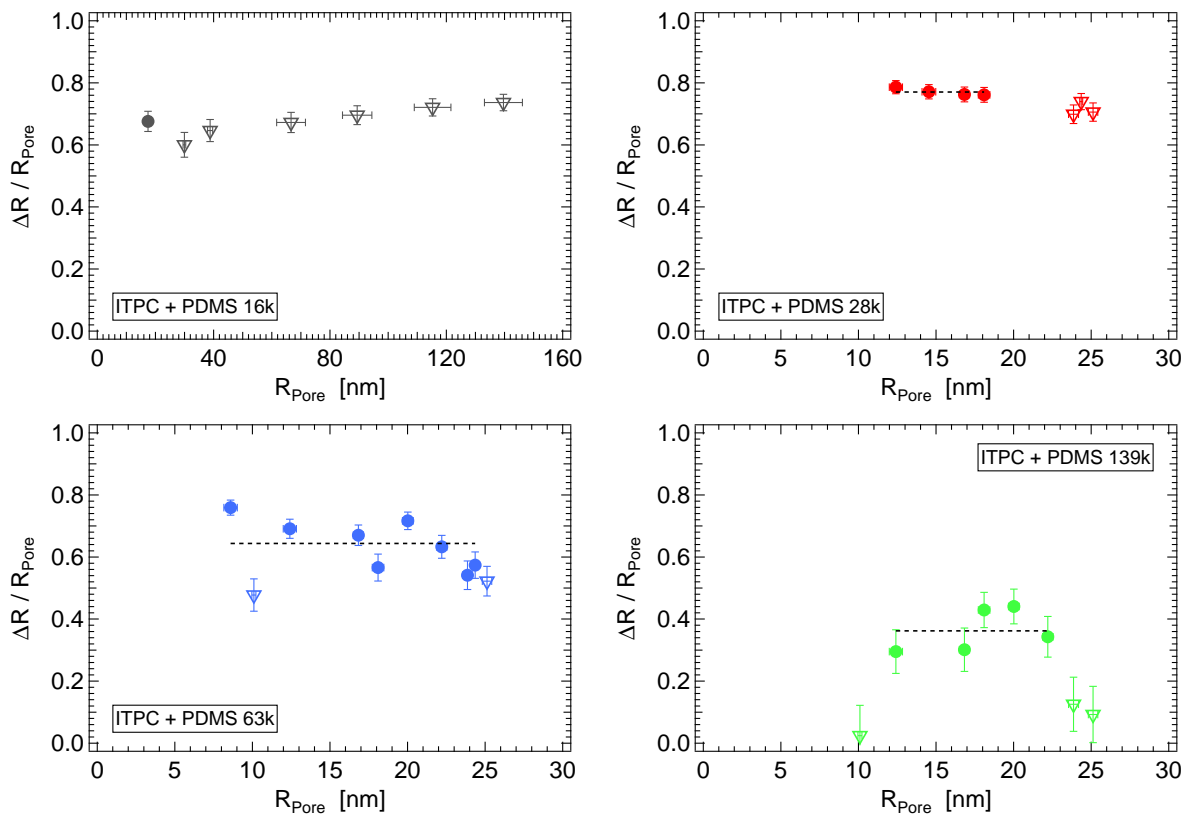


Abbildung 5.9.: Porenradienabhängige Darstellung des via Gleichung (5.10) aus den gemessenen Füllparametern a_{exp} bestimmten Verhältnisses von Randschichtdicke ΔR zu Porenradius R_{pore} für alle vier untersuchten PDMS-Proben. Füllprozesse, die nur die Abschätzung einer unteren Grenze des Füllparameters erlauben, ermöglichen hier wiederum die Abschätzung einer oberen Grenze für die Randschichtdicke und sind durch offene Dreiecke markiert.

Werte von $\frac{\Delta R}{R_{\text{Pore}}}$ sind für alle drei Proben durch eine Führungslinie für das Auge gekennzeichnet. Diese betragen 0.77 ± 0.01 (PDMS 28k), 0.64 ± 0.03 (PDMS 63k) sowie 0.36 ± 0.03 (PDMS 139k). Somit sinkt das Verhältnis von Randschichtdicke zu Porenradius tendenziell mit steigendem Molekulargewicht. Aus der Literatur ist bekannt, dass Polymerketten bereits im Fall schwach attraktiver Wechselwirkungen an Grenzflächen adsorbieren.^[91] Hierbei zeigen Experimente sowie Molekulardynamik-Simulationen, dass die aus der Schmelze adsorbierte Polymer-Menge und somit auch die Schichtdicke mit $N^{0.5}$ respektive dem Molekulargewicht skaliert. Bezüglich der Struktur der adsorbierten Schicht wird dabei üblicherweise von mehreren Regionen berichtet, wobei Ketten nahe des Substrats (in diesem Fall der Porenwand) stark und weiter entfernte Ketten vergleichsweise lose adsorbieren. Dabei fällt das Dichteprofil der adsorbierten Ketten mit der Entfernung vom Substrat ab.^[93–96] Im Hinblick auf die Literatur lässt sich somit feststellen, dass die in Abbildung 5.9 beobachtete tendenzielle Abnahme der Randschichtdicke ΔR mit dem Molekulargewicht für einen festen Porenradius nicht den Erwartungen entspricht. Eventuell spielt hierbei eine Rolle, dass sich kürzere Polymerketten leichter in der rauen Porenoberfläche verhaken können und somit stärker an dieser haften. Auf Basis der vorhandenen Datenlage kann der zugrunde liegende Mechanismus jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Ferner fällt in Abbildung 5.9 auf, dass sich schnelle Füllprozesse, welche zeitlich nicht aufgelöst werden können, für Porenradien oberhalb von etwa 25 nm zu häufen scheinen, wohingegen sie für kleinere Porenradien wesentlich seltener auftreten. Als Erklärung dieses Phänomens kommen zwei Effekte infrage: Zum einen können sich aufgrund der höheren Ätzzeiten im Bereich großer Porenradien Oberflächendefekte innerhalb der Nanoporen häufen. Dies wiederum kann, wie zuvor bereits angemerkt, die Ausbildung adsorbierter Randschichten beeinträchtigen. Zum anderen ist es aufgrund der zuvor beschriebenen Struktur der adsorbierten Randschichten denkbar, dass diese eine endliche Ausdehnung besitzen und nicht beliebig mit dem Porenradius anwachsen können, da weiter von der Porenwand entfernte Polymerketten zunehmend lose adsorbieren. Jedoch kann auch in diesem Fall auf Basis der vorliegenden Daten der zugrunde liegende Mechanismus nicht abschließend geklärt werden.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass der in diesem Abschnitt diskutierte Effekt einer adsorbierten Randschicht einen sinnvollen Erklärungsansatz für die beobachtete starke Verlangsamung der Füllkinetik gegenüber der klassischen Lucas-Washburn-Theorie darstellt. Innerhalb besagter Modellvorstellung liegen jedoch noch unverstandene Aspekte vor, deren Deutung weiterführende Untersuchungen erfordert.

5.2.2 Weitere Fließkinetik-Testmessungen mit PI

Im Rahmen der Fließkinetik-Messungen kam neben PDMS zu Testzwecken auch das Homopolymer Polyisopren (PI) zum Einsatz. Der nachfolgende Abschnitt dient der Dokumentation aufgetretener Abweichungen der Fließkinetik im Rahmen besagter Testmessungen. Für relevante Materialeigenschaften der verwendeten Probe sei auf Tabelle A.1 in Anhang A.2 verwiesen.

Abbildung 5.10 links zeigt Streukurven des zeitaufgelösten Füllprozesses von PI 47k in SiO₂-beschichteten ITPC-Nanoporen für zwei verschiedene Porenradien. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hierbei wiederum nur ausgewählte Zeitpunkte darge-

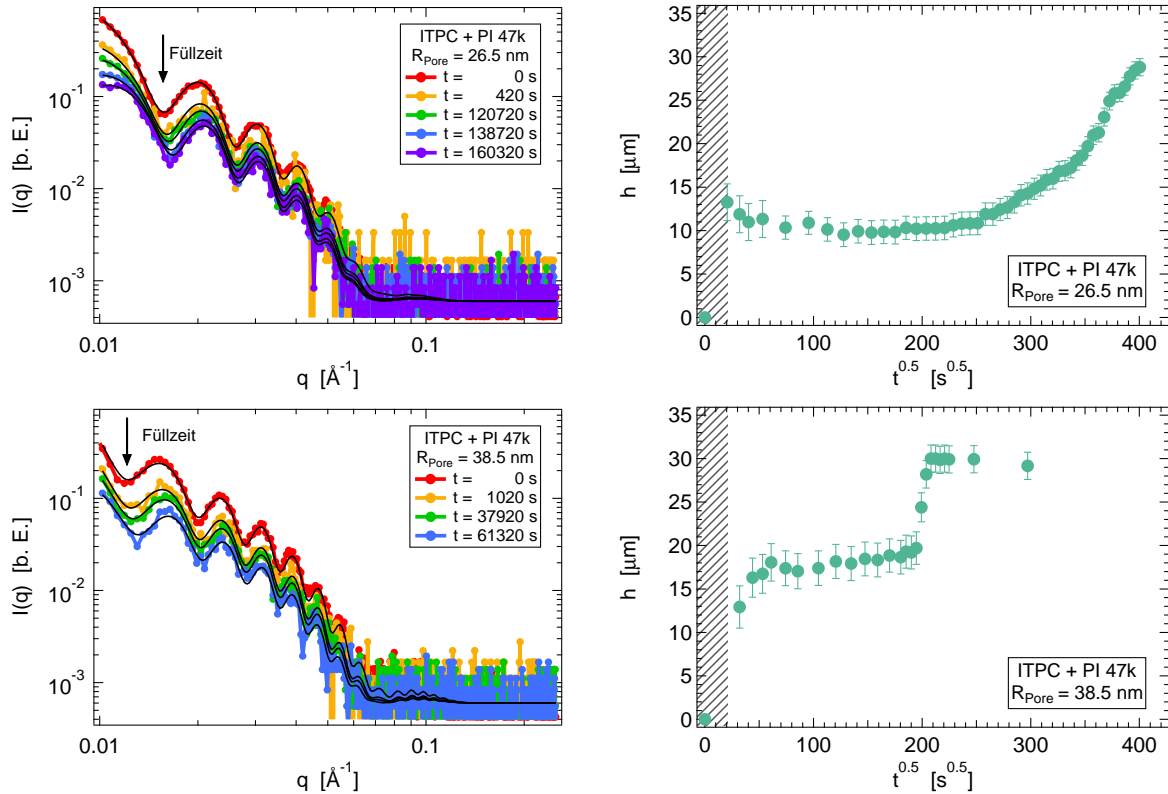


Abbildung 5.10.: Links: Ausgewählte Streukurven des Füllprozesses von PI 47k in SiO_2 -beschichteten ITPC-Nanoporen für zwei verschiedene Porenradien, zusammen mit den jeweiligen Modell-Anpassungen. Rechts: Aus den Modell-Anpassungen erhaltene Füllhöhen $h = k \cdot 30 \mu\text{m}$ als Funktion von \sqrt{t} .

stellt. Für drei weitere getestete Porenradien (31.0 nm, 33.2 nm und 42.7 nm) verliefen die Füllprozesse so schnell, dass sie zeitlich nicht aufgelöst werden konnten; besagte Messungen werden hier daher nicht diskutiert. In den beiden gezeigten Fällen in Abbildung 5.10 links scheint auf den ersten Blick das bereits von den PDMS-Messungen aus Abschnitt 5.2.1 bekannte Verhalten vorzuliegen: Die Intensität der Streukurven sinkt infolge der Füllung der Nanoporen durch die Polymerschmelze jeweils kontinuierlich ab. Der gesamte Füllprozess lässt sich analog zu Abschnitt 5.2.1 mittels des Modells einer fortschreitenden Polymerfront nach Gleichung (5.3) in Kombination mit einem Transmissionsfaktor α beschreiben. Dabei werden auch hier alle relevanten Formänderungen der Streukurven korrekt erfasst.

Betrachtet man hingegen die aus den Anpassungen erhaltenen Füllhöhen $h = k \cdot 30 \mu\text{m}$ in Abbildung 5.10 rechts als Funktion von \sqrt{t} , so werden starke Abweichungen vom erwarteten Lucas-Washburn-Verhalten offenbar. Die Füllprozesse besitzen vielmehr eine zweistufige Form: Nach einer anfänglichen Füllung, welche für die erste Messung gänzlich und für die zweite Messung zum Großteil im experimentell nicht zugänglichen Zeitintervall erfolgt, erreicht die Füllhöhe jeweils zunächst ein Plateau. Nach einiger Zeit zeigt sich ein erneuter Anstieg, der schließlich zum Erreichen der End-Füllhöhe führt. Ähnliche zweistufige Prozesse traten ebenfalls im Rahmen von Fließkinetik-Testmessungen mit einem zylinderbildenden PS-b-PI-Diblockcopolymer oberhalb der Mikrophasenseparationstemperatur auf, welche jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht

näher diskutiert werden. Indessen ist allen besagten Messungen gemein, dass das Auftreten und die Form der zweistufigen Prozesse keiner erkennbaren Systematik zu folgen scheinen. Als mögliche Erklärung hierfür kommen Vernetzungsprozesse innerhalb des Polyisoprens infrage, welche die Fließkinetik undefiniert stören.

Insgesamt werden aufgrund der hier angeführten Beobachtungen Polymere, welche eine ausgeprägte Vernetzung oder sonstige Strukturbildung aufweisen, als für die Fließkinetik-Messungen ungeeignet erachtet. Da im Rahmen der Untersuchungen mit PDMS, welches eine äußerst homogene Schmelze ohne signifikante Beiträge von Strukturbildung darstellt, keine zweistufigen Prozesse auftraten (vgl. Abschnitt 5.2.1), wird davon ausgegangen, dass besagte Messungen die physikalische Realität widerspiegeln.

5.3 Zusammenfassung: Fließkinetik von Polymerschmelzen im Confinement zylindrischer Nanoporen

In Kapitel 5 wurde die Fließkinetik von Polymerschmelzen im Confinement zylindrischer, SiO₂-beschichteter ITPC-Nanoporen mittels zeitaufgelöster SAXS-Messungen untersucht. Zunächst wurde ein Modell zur Beschreibung der Fließkinetik auf Basis einer gleichmäßig fortschreitenden Polymerfront entwickelt. Dieses konnte erfolgreich auf Messungen an verschiedenen Polymerproben angewendet werden. Dabei wurden sowohl systematische Messreihen mit PDMS unter Variation des Porenradius sowie des Molekulargewichts als auch einzelne Testmessungen mit PI durchgeführt. Letztere zeigten starke Abweichungen vom erwarteten Lucas-Washburn-Gesetz in Form zweistufiger Füllprozesse, wobei jedoch eine Beeinflussung der Fließkinetik durch Vernetzung innerhalb der Probe nicht ausgeschlossen werden konnte. Infolgedessen wurden Polymere, welche eine ausgeprägte Vernetzung oder sonstige Strukturbildung aufweisen, als für die Fließkinetik-Messungen ungeeignet erachtet. PDMS, welches bei Raumtemperatur als äußerst homogene Schmelze ohne potentiell störende Strukturbildungsbeiträge vorliegt, wurde hingegen als geeignetes Probensystem für die Fließkinetik-Messungen identifiziert. Die im Rahmen der PDMS-Messungen beobachteten Füllprozesse ließen sich durch eine Relation der Form $h = \sqrt{at}$ beschreiben; jedoch zeigte der Füllparameter a eine deutliche Verlangsamung gegenüber den Vorhersagen durch die Lucas-Washburn-Theorie. Zur Deutung dieses Phänomens wurde ein aus der Literatur entlehntes Modell herangezogen: Die Adsorption von Polymerketten an der Porenwand führt zur Ausbildung einer immobilen Randschicht und verringert so den effektiven Porenradius, was wiederum die Fließkinetik verlangsamt. Eine Beschreibung der experimentell ermittelten Füllparameter auf Basis besagten Modells deutete an, dass die Dicke der adsorbierbaren Randschicht keinen universellen Wert aufweist. Vielmehr ergab sich im betrachteten Porenradiusbereich ein näherungsweise konstantes Verhältnis von Randschichtdicke zu Porenradius. Zudem wurde eine tendenzielle Abnahme der Randschichtdicke mit dem Molekulargewicht beobachtet.



6 Strukturelle Eigenschaften von PEG im Confinement zylindrischer ITPC-Nanoporen

Im folgenden Kapitel werden die strukturellen Eigenschaften des teilkristallinen Homopolymers PEG im Confinement zylindrischer, SiO₂-beschichteter ITPC-Nanoporen untersucht. Allgemein zeigt eine räumliche Einschränkung starke Auswirkungen auf die Strukturbildung in Polymeren, beispielsweise in Form der Beeinflussung von Kristallisationsprozessen oder durch Modifikation der Mikrophasenseparation in Diblock-Copolymeren.^[14–17] Infolgedessen können stark vom Bulk-Zustand abweichende Morphologien auftreten. Derzeit existiert keine allgemeine Theorie zur Beschreibung solcher Confinement-Effekte sowie der zugrunde liegenden Mechanismen. Ferner ist die Untersuchung strukturbildender Polymere in nanoporösen Confinements häufig auf die Beobachtung von Porenöffnungen oder -querschnitten mittels mikroskopischer Methoden beschränkt. SAXS-Messungen, die verlässliche Volumeninformationen liefern, sind oft wenig aussichtsreich, da die Streuung der Nanoporen diejenige des eingeschlossenen Polymers überlagert und die Datenauswertung erschwert.^[97] Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollen nun einerseits Hinweise auf die der Strukturbildung im Confinement zugrunde liegenden Mechanismen liefern und andererseits die Grenzen der zur Verfügung stehenden Messmethoden diesbezüglich ausloten. Hierfür stellen das Homopolymer PEG mit seinem simplen Aufbau und seiner ausgeprägten teilkristallinen Struktur sowie die gut mittels SAXS charakterisierbaren ITPC-Nanoporen (vgl. Kapitel 4) ideal geeignete Modellsysteme dar. Deren Kombination ermöglicht eine eindeutige Identifizierung der PEG-Struktur innerhalb der Nanoporen.

Nachfolgend wird in Abschnitt 6.1 kurz die Struktur des PEGs im Bulk-Zustand analysiert. Danach werden die PEG-gefüllten Nanoporen betrachtet, wobei der Fokus insbesondere auf der Radienabhängigkeit der beobachteten Phänomene liegt. Hierzu vermittelt Abschnitt 6.2 zunächst einen visuellen Eindruck des eingeschlossenen PEGs auf Basis von AFM-Messungen, an welchen sich eine ausführliche Strukturbestimmung mittels SAXS anschließt. In deren Rahmen wird ein Modell zur Beschreibung der kombinierten Streuung der ITPC-Nanoporen und des darin eingeschlossenen PEGs entwickelt und diskutiert. Abschnitt 6.3 behandelt die thermischen Eigenschaften des PEGs in Form dessen Schmelzverhaltens, das mittels DSC-Messungen untersucht wird. Zuletzt stellt Abschnitt 6.4 eine WAXS-Analyse der Kristallit-Orientierung des eingeschlossenen PEGs vor. Zur Verarbeitung und Auswertung der AFM-Messungen wird die Software Gwyddion verwendet; die Auswertung aller weiteren Daten erfolgt mittels der Software Igor Pro. Ein Teil der in den Abschnitten 6.1–6.4 gezeigten Resultate wurden bereits in *Soft Matter* im Rahmen der Publikation *Oriented crystallization of PEG induced by confinement in cylindrical nanopores: Structural and thermal properties* veröffentlicht.

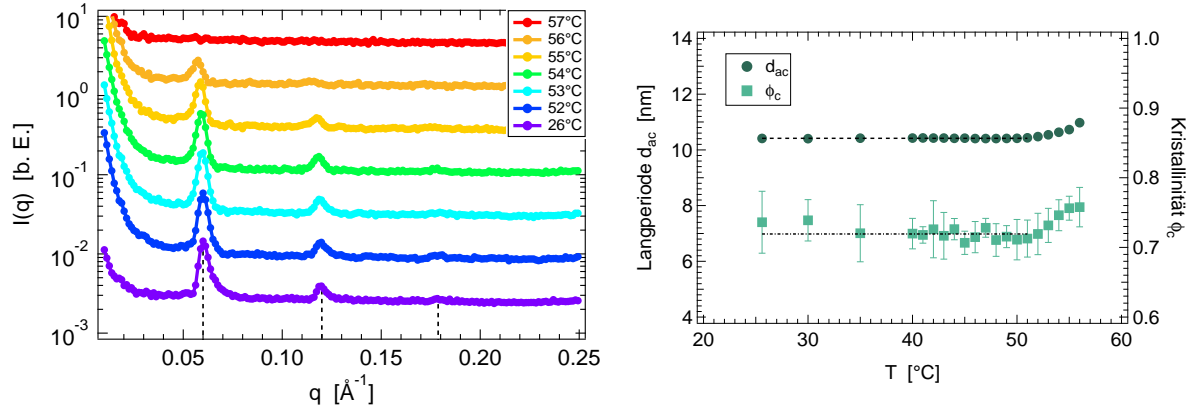


Abbildung 6.1.: Links: SAXS-Streukurven der PEG-Probe im Bulk-Zustand für ausgewählte Temperaturen während des Aufheizens. Zur besseren Übersichtlichkeit sind diese vertikal gegeneinander verschoben. Gestrichelte Linien markieren die Peakpositionen für die niedrigste gemessene Temperatur von 26 °C. Rechts: Aus der Peakposition q^* bestimmte Langperiode d_{ac} sowie aus dem Intensitätsverhältnis $\frac{I(2q^*)}{I(q^*)}$ berechnete Kristallinität ϕ_c als Funktion der Temperatur. Eingezeichnet sind zudem Führungslinien für das Auge.

6.1 Lamellare Struktur des teilkristallinen PEGs im Bulk-Zustand

In diesem Abschnitt wird die Struktur des PEGs im Bulk-Zustand mittels SAXS analysiert, damit eine Referenz für die späteren Messungen im Confinement vorliegt. Erwartet wird gemäß der Literatur eine ausgeprägte lamellare Konfiguration, welche für das vorliegende niedrige Molekulargewicht praktisch nicht von der Kristallisationstemperatur abhängen sollte.^[60] Die Probe wird daher - ebenso wie alle später untersuchten PEG-gefüllten Nanoporen - bei Raumtemperatur kristallisiert. Abbildung 6.1 links zeigt eine Auswahl an SAXS-Streukurven beim Aufheizen des PEGs über dessen Schmelzpunkt hinweg. Bei niedrigen Temperaturen lässt sich eine Abfolge dreier Strukturpeaks mit sukzessive abnehmender Intensität erkennen. Der erste Peak befindet sich bei etwa $q^* = 0.060 \text{ \AA}^{-1}$, während die beiden nachfolgenden bei Werten von ungefähr $2q^*$ und $3q^*$ liegen. Diese Beobachtungen stimmen mit der Diskussion der Streuung an teilkristallinen Lamellen in Abschnitt 2.3.1 überein und bestätigen somit die Erwartungen bezüglich der Struktur des PEGs. Bis zu einer Temperatur von 51 °C zeigt sich keine Änderung der Peakpositionen und -höhen. Beim weiterem Aufheizen verlieren die Peaks jedoch zunehmend an Intensität und verschieben sich leicht zu kleineren q -Werten, was eine Zunahme der Lamellendicke anzeigt. Ab 57 °C ist keine Streuung mehr zu erkennen, die auf das Vorhandensein von Kristalliten hindeutet; offenbar wird der Schmelzpunkt der Probe überschritten. Somit zeigt sich keine Übereinstimmung mit dem via DSC ermittelten Schmelzpunkt von $T_m = 49 \text{ °C}$ (vgl. Abschnitt 6.3). Dies deutet an, dass zwischen beiden Anlagen ein Temperaturoffset von etwa 8 °C existiert, wobei die Temperaturen der DSC-Messungen aufgrund der durchgeführten Kalibrierung (vgl. Abschnitt 3.2.3) als akkurat erachtet werden. Besagter Temperaturoffset ist für die nachfolgenden Betrachtungen nicht von Bedeutung, da sich alle SAXS-Messungen an PEG-gefüllten Nanoporen auf zwei willkürlich gewählte Referenz-Temperaturen ober- und unterhalb des PEG-Schmelzpunktes beschränken und keine explizit temperaturabhängigen Phänomene betrachtet werden (vgl. Abschnitt 6.2).

Aus der Peakposition q^* lässt sich die Langperiode der Lamellen über die Relation $d_{ac} = \frac{2\pi}{q^*}$ bestimmen. Diese ist in Abbildung 6.1 rechts als Funktion der Temperatur aufgetragen. Weiterhin kann gemäß Gleichung (2.31) die Kristallinität ϕ_c aus den Peakintensitäten bestimmt werden, wobei hier das Verhältnis $\frac{I(2q^*)}{I(q^*)}$ verwendet wird. Die erhaltenen Werte sind ebenfalls in Abbildung 6.1 rechts eingezeichnet. Für die Langperiode findet sich bei niedrigen Temperaturen ein Wert von $d_{ac} = (10.4 \pm 0.1)$ nm. Eine ähnliche Lamellengröße von 9.8 nm ermitteln auch Marshall et al.^[98] für eine bei Raumtemperatur kristallisierte PEG-Probe gleichen Molekulargewichts. Wie bereits in den Streukurven in Abbildung 6.1 links angedeutet, steigt die Langperiode ab 52 °C zum Schmelzpunkt hin leicht an. Die Kristallinität schwankt zunächst um einen näherungsweise konstanten Wert von 0.72 ± 0.01 . Sowohl Marshall et al.^[98] als auch Feng et al.^[99] stellen für vergleichbare Molekulargewichte an PEG ähnlich hohe Kristallinitäten im Bereich von 0.8 fest. Ab 52 °C zeigt sich auch in der Kristallinität ein leichter Anstieg. Das Verhalten beider Größen nahe des Schmelzpunktes scheint zunächst kontraintuitiv, da man eine Reduktion der Kristallinität infolge des einsetzenden Schmelzens erwarten würde. Jedoch können die Beobachtungen auf Rekristallisationsprozesse zurückgeführt werden, welche bei einer Temperaturerhöhung einsetzen und bis zum finalen Schmelzpunkt in der Probe ablaufen. Infolgedessen kommt es zu einem leichten Anwachsen der Lamellen sowie der Kristallinität.^[29] Ferner ergeben sich die Dicken der kristallinen und amorphen Regionen nahe Raumtemperatur zu $d_c = d_{ac} \cdot \phi_c = (7.5 \pm 0.1)$ nm bzw. $d_a = d_{ac} - d_c = (2.9 \pm 0.1)$ nm. Aus der Literatur ist bekannt, dass die mittlere Monomerlänge für PEG im kristallinen Zustand etwa 0.28 nm beträgt.^[100] Für das vorliegende Molekulargewicht von $M_w = 1500 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ (entspricht einem Polymerisationsgrad von $N = 34$) lässt sich die Konturlänge einer Kette folglich zu etwa 9.5 nm abschätzen. Die hier gemessene Kristallitdicke d_c korrespondiert somit mit einer nahezu vollständig gestreckten Konformation der PEG-Ketten.

6.2 Strukturuntersuchung von PEG in ITPC-Nanoporen mittels AFM und SAXS

Nachfolgend werden PEG-gefüllte ITPC-Nanoporen zunächst kurz via AFM und anschließend ausführlich mittels SAXS analysiert, um Informationen über die Struktur des PEGs innerhalb des zylindrischen Confinements zu erhalten. AFM-Messungen liefern nicht nur Informationen über die Topographie der Probenoberfläche, sondern detektieren auch Änderungen in der Phase der Cantilever-Oszillation aufgrund der Variation mechanischer Probeneigenschaften, wie z. B. der Differenz in der Steifigkeit kristalliner und amorpher Regionen.^[101] Somit kann diese Methode genutzt werden, um einen direkten visuellen Eindruck des eingeschlossenen Polymers zu erhalten. Abbildung 6.2 links vergleicht mittels AFM aufgenommene Höhen- und Phasenbilder einer einzelnen, mit PEG gefüllten Porenöffnung. Das Höhenbild zeigt keinen Unterschied zwischen Pore und umgebender Matrix, was auf eine vollständige und gleichmäßige Füllung hindeutet. Erst das Phasenbild ergibt einen klaren Kontrast und offenbart die Porenöffnung zusammen mit einer darin befindlichen konzentrischen Ringstruktur. Bei dieser handelt es sich offenbar um die teilkristallinen Lamellen des PEGs innerhalb der Nanopore.

Der Verlauf der kristallin-amorphen Sequenz in radialer Richtung deutet an, dass die Kettenachsen des PEGs in den kristallinen Regionen senkrecht zur Porenachse aus-

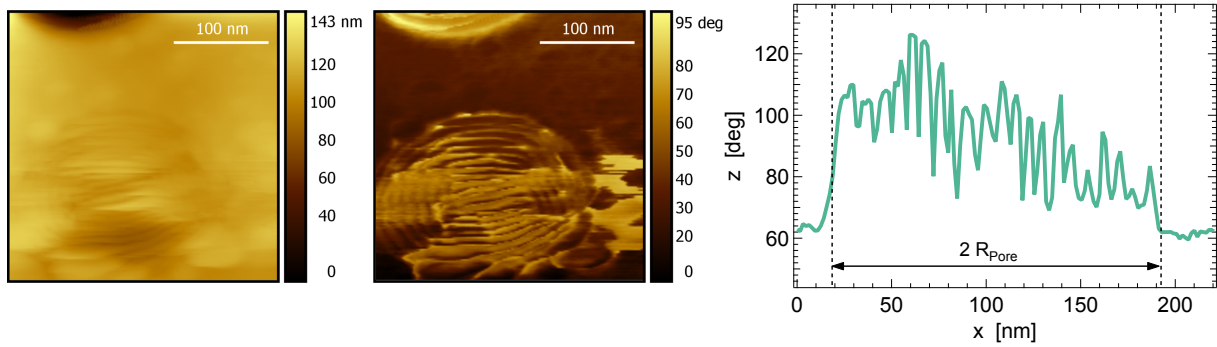


Abbildung 6.2.: Links: Mittels AFM aufgenommenes Höhen- sowie Phasenbild einer PEG-gefüllten Porenöffnung mit Radius $R_{\text{Pore}} = (87.5 \pm 3.7) \text{ nm}$. Der Phasenkontrast offenbart die konzentrische teilkristalline Struktur des PEGs innerhalb der Pore. Rechts: Aus dem AFM-Bild extrahiertes Phasenprofil über die Porenöffnung hinweg, welches 20 ± 3 mit Lamellen korrespondierende Oszillationen zeigt.

gerichtet sind und folglich das Kristallitwachstum entlang der Porenachse stattfindet. Dies steht in Einklang mit aus der Literatur bekannten Studien an PEG und PE in nanoporösem Aluminiumoxid.^[18,102,103] Abbildung 6.2 rechts zeigt ein aus dem AFM-Bild extrahiertes Phasenprofil. Aus diesem lässt sich ein Porenradius von etwa $(87.5 \pm 3.7) \text{ nm}$ ablesen und über die gesamte Pore hinweg werden 20 ± 3 Oszillationen gezählt. Hieraus folgt eine mittlere Lamellengröße von $(8.8 \pm 1.4) \text{ nm}$. Besagter Wert liegt recht nahe bei der Bulk-Lamellengröße von $d_{ac} = 10.4 \text{ nm}$ (vgl. Abschnitt 6.1). Dies deutet an, dass die Bulk-Proportionen innerhalb des Nanoporen-Confinements erhalten bleiben. Von ähnlichen konzentrischen Lamellen wurde in der Literatur bereits für PS-basierte Diblockcopolymere in nanoporösem Aluminiumoxid berichtet.^[14,104,105] Es sei angemerkt, dass die hier beobachtete konzentrische Struktur zur Porenmitte hin zu kollabieren scheint.

Für eine detailliertere Strukturanalyse werden nun SAXS-Messungen an den PEG-gefüllten Nanoporen betrachtet. Hierbei werden die Grundprinzipien zur Auswertung der Streuung zunächst exemplarisch für eine einzelne Probe entwickelt. Anschließend wird diese in den Kontext weiterer Messungen unter Variation des Porenradius gestellt.

Abbildung 6.3 vergleicht zwei Detektorbilder einer PEG-gefüllten ITPC-Probe mit einem Porenradius von $R_{\text{Pore}} = 133.0 \text{ nm}$ bei Temperaturen unter- und oberhalb des PEG-Schmelzpunktes. In beiden Fällen ist der schmale Intensitätsstreifen entlang der Detektorvertikalen, welcher aus der Porenstreuung resultiert, deutlich sichtbar. Eine leichte Verkipfung des Streifens wird durch geringfügige Verlagerungen der Probe während des Heizens bzw. Abkühlens hervorgerufen. Diese beeinflusst die weitere Auswertung aufgrund der Drehbarkeit des verwendeten Rechteckfilters (vgl. Abschnitt 3.2.1) jedoch nicht. Bei einer Temperatur von 65°C (Abbildung 6.3 links), weit über dem Schmelzpunkt des PEGs, zeigt sich lediglich die bekannte Porenstreuung. Nach dem Abkühlen unter den Schmelzpunkt auf 30°C (Abbildung 6.3 rechts) findet sich jedoch ein zusätzlicher anisotroper Streubeitrag bei etwa $q_y = \pm 0.06 \text{ \AA}^{-1}$. Obwohl besagte Streuung leicht in q_x -Richtung verschmiert, lässt sich dennoch erkennen, dass sie entlang der Detektorvertikalen ausgerichtet und somit der Porenstreuung überlagert ist. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass das teilkristalline PEG innerhalb der Nanoporen orientierte Lamellen ausbildet. In Kombination mit der zuvor diskutierten AFM-Aufnahme lässt sich folgern, dass es sich hierbei um eine von der Porengeometrie beeinflusste konzentrische

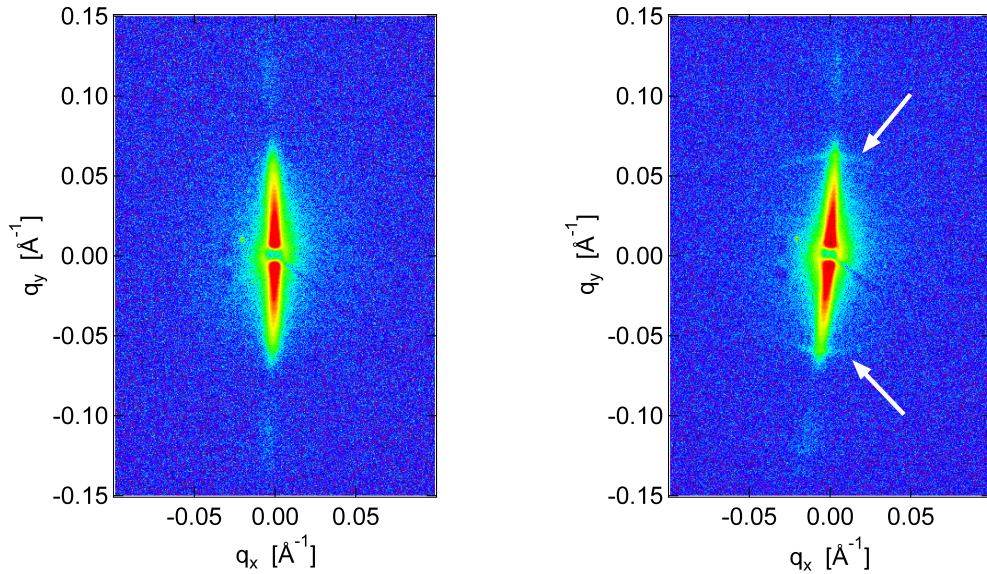


Abbildung 6.3.: SAXS-Detektorbilder einer PEG-gefüllten ITPC-Probe mit Porenradius $R_{pore} = 133.0 \text{ nm}$, gemessen oberhalb des PEG-Schmelzpunktes bei 65 °C (links) sowie nach dem Abkühlen unter den Schmelzpunkt auf 30 °C (rechts). Die Pfeile markieren zusätzliche Streubeiträge unterhalb des Schmelzpunktes.

Struktur handelt. Die beobachtete Verschmierung in q_x -Richtung wird vermutlich durch Imperfektionen der Lamellen sowie deren Ausrichtung innerhalb der Poren verursacht.

Es sei angemerkt, dass die hier und nachfolgend betrachteten Temperaturen von 30 °C und 65 °C willkürlich gewählte Referenzpunkte darstellen. Gemäß Abschnitt 6.1 ist nicht zu erwarten, dass die lamellare Struktur des PEGs weit unterhalb des Schmelzpunktes signifikant mit der Temperatur variiert, während oberhalb des Schmelzpunktes ebenfalls unabhängig von der Temperatur eine homogene Schmelze vorliegt.

Die aus den zuvor gezeigten Detektorbildern gewonnenen Streukurven sind in Abbildung 6.4 links dargestellt. Zudem ist zum Vergleich die entsprechende Streukurve der ungefüllten Nanoporen (vgl. Abschnitt 4.2) eingezeichnet. Bei 65 °C , über dem PEG-Schmelzpunkt, sollte gemäß den vorherigen Betrachtungen keine teilkristalline Struktur mehr vorliegen. Es wird davon ausgegangen, dass die Poren in diesem Fall homogen mit amorphem Polymer gefüllt sind. Aufgrund des verringerten Elektronendichtekontrasts zwischen der gefüllten Poren und der umgebenden SiO_2 -Schale sinkt die Intensität im Vergleich zum ungefüllten Zustand ab.^[13,106] Beim Abkühlen auf 30 °C nimmt die Steigung der Streukurve im Bereich kleiner q leicht zu, was auf eine weitere Abnahme des Kontrastes hinweist. Wie bereits im Detektorbild angedeutet, erscheint in der Streukurve bei $q^* = 0.062 \text{ Å}^{-1}$ ein zusätzlicher Peak. Dieser wird der teilkristallinen lamellaren Struktur des PEGs innerhalb der Poren zugeschrieben. Als zugehörige Lamellengröße ergibt sich $d_{ac} = \frac{2\pi}{q^*} = 10.1 \text{ nm}$, was sehr gut mit dem Bulk-Wert übereinstimmt (vgl. Abschnitt 6.1). Eine azimuthale Mittelung der Intensität außerhalb der Detektorvertikalen (Abbildung 6.4 rechts) bestätigt, dass in dieser Richtung kein Strukturpeak auftaucht. Auf diese Art wird verifiziert, dass der zusätzliche Streubeitrag entlang der Porenstreuung ausgerichtet ist und aus einer orientierten lamellaren Struktur innerhalb der Poren resultiert. Wäre dies nicht der Fall und es würde sich um Reste des Bulk-Polymers auf

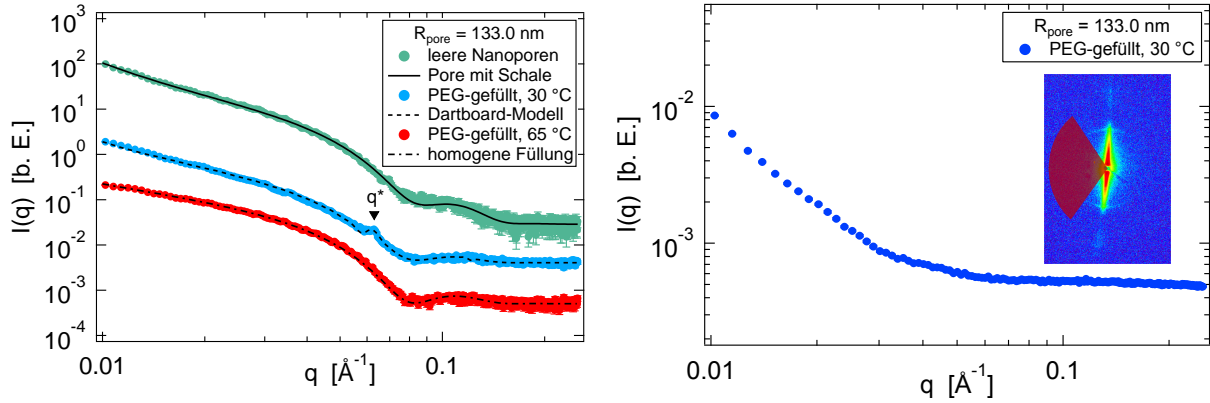


Abbildung 6.4.: Links: Streukurven der PEG-gefüllten Nanoporen mit $R_{\text{pore}} = 133.0 \text{ nm}$, gemessen bei Temperaturen von 30 °C und 65 °C. Zum Vergleich ist zudem die Streukurve der ungefüllten Nanoporen dargestellt. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung des in Abschnitt 4.2 diskutierten Poren-Schale-Modells. Bei der gestrichelten und der punkt-gestrichelten Linie handelt es sich um Anpassungen der im Text beschriebenen Modelle. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben. Rechts: Eine azimutale Mittelung außerhalb der Detektorvertikalen (roter Kreisausschnitt) zeigt keinen zusätzlichen Streubeitrag und bestätigt die Existenz orientierter PEG-Lamellen innerhalb der Nanoporen.

der Probenoberfläche handeln, so würde sich ein isotroper Streubeitrag ergeben, der auch außerhalb der Detektorvertikalen sichtbar wäre.

Nun werden geeignete Modelle zur Beschreibung der SAXS-Daten betrachtet. Die gesamte Streuintensität ist wie bereits in Kapitel 4 beschrieben durch Gleichung (4.2) gegeben. Dabei kann für die bei 65 °C homogen mit einer amorphen PEG-Schmelze gefüllten Nanoporen der bekannte Formfaktor einer Pore mit Schale nach Gleichung (2.26) verwendet werden. Es wird lediglich für die Elektronendichte $n_{\text{pore}} = n_{\text{PEG},a} > 0 \frac{e}{\text{nm}^3}$ gesetzt. Zudem wird eine mögliche unvollständige Füllung der Poren durch die Einführung eines Füllstandes k (vgl. die Betrachtung der Fließkinetik in Kapitel 5) berücksichtigt. Für die Modell-Anpassung werden die Elektronendichte $n_{\text{PEG},a}$ des amorphen PEGs, der Füllstand k sowie ein allgemeiner Vorfaktor als freie Parameter behandelt. Alle verbleibenden Parameter (Dicke der SiO_2 -Schicht, Rauigkeit der Porenwände etc.) werden auf den für die leeren Poren bestimmten Werten (vgl. Kapitel 4) festgehalten. Wie man in Abbildung 6.4 links sieht, beschreibt das Modell die Streuung der homogen gefüllten Poren über den gesamten q -Bereich hinweg gut. Für den Füllstand ergibt sich ein Wert von $k = 0.97 \pm 0.05$, was eine nahezu vollständige Füllung der Poren bestätigt. Die Elektronendichte des amorphen PEGs, die sich aus der Anpassung ergibt, wird später zusammen mit den Ergebnissen weiterer Porenradien diskutiert.

Für die auf 30 °C abgekühlte Probe muss die konzentrische teilkristalline Struktur des PEGs innerhalb der Nanoporen berücksichtigt werden. In diesem Fall wird ein modifizierter Formfaktor verwendet, welcher auf dem Modell einer mehrschaligen Pore gemäß Gleichung (2.25) basiert. Dieser beinhaltet einen amorphen Kern mit Radius R_{Kern} und Elektronendichte $n_{\text{PEG},a}$, gefolgt von N alternierenden kristallinen und amorphen Schalen mit Dicken d_c bzw. d_a sowie Elektronendichten $n_{\text{PEG},c}$ bzw. $n_{\text{PEG},a}$. Hierbei wird N als ungerade angenommen, sodass immer eine kristalline Schale an die SiO_2 -Beschichtung angrenzt. Diese Konfiguration wird ausgewählt, um die allgemeine Form

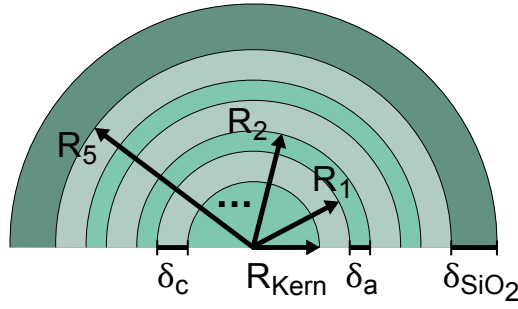


Abbildung 6.5.: Skizze des Dartboard-Modells: Eine zylindrische Nanopore gefüllt mit einer konzentrischen PEG-Struktur in Form eines amorphen Kerns gefolgt von $N = 5$ alternierenden kristallinen und amorphen Schalen.

des PEGs im Confinement zu repräsentieren. Leicht abweichende Konfigurationen, wie beispielsweise eine dünne äußere amorphe Schale, resultieren in lediglich geringfügigen Modifikationen der berechneten Intensität und können daher nicht ausgeschlossen werden. Besagtes Dartboard-Modell wird in Abbildung 6.5 illustriert. Für den Formfaktor ergibt sich dann:

$$\begin{aligned}
 F(q) \propto & (n_{\text{PEG},a} - n_{\text{PEG},c}) R_{\text{Kern}} \frac{J_1(q R_{\text{Kern}})}{q} + (n_{\text{PEG},c} - n_{\text{PEG},a}) R_1 \frac{J_1(q R_1)}{q} \\
 & + \dots + (n_{\text{PEG},c} - n_{\text{SiO}_2}) R_N \frac{J_1(q R_N)}{q} \\
 & + (n_{\text{SiO}_2} - n_{\text{PC}}) (R_N + \delta_{\text{SiO}_2}) \frac{J_1(q (R_N + \delta_{\text{SiO}_2}))}{q}
 \end{aligned} \quad (6.1)$$

Die Radien R_i (i läuft von 1 bis N) der jeweiligen Schalen sind:

$$R_i = \begin{cases} R_{\text{Kern}} + \frac{i}{2} \delta_c + \frac{i}{2} \delta_a & \text{für gerade } i \\ R_{\text{Kern}} + \frac{i+1}{2} \delta_c + \frac{i-1}{2} \delta_a & \text{für ungerade } i \end{cases} \quad (6.2)$$

Die Streukurve der PEG-gefüllten Probe bei 30 °C wird mittels des Formfaktors in Gleichung (6.1) beschrieben. Um ein Zusammenbrechen der konzentrischen PEG-Struktur in der Porenmitte zu berücksichtigen (vgl. das AFM-Bild in Abbildung 6.2), wird angenommen, dass etwa $\frac{1}{3}$ der Pore aus einem amorphen Kern besteht ($R_{\text{Kern}} = 42.2 \text{ nm}$). Der Rest der Pore wird durch $N = 17$ alternierende konzentrische Lamellen modelliert. Für die Dicken der kristallinen und amorphen Schalen werden die Bulk-Werte aus Abschnitt 6.1 verwendet, da sowohl die AFM- als auch die SAXS-Messung nahe legt, dass die Bulk-Proportionen im Confinement erhalten bleiben. Für die Modell-Anpassung werden die Elektronendichten $n_{\text{PEG},c}$ und $n_{\text{PEG},a}$ der kristallinen und amorphen Schalen, der Füllstand k sowie ein allgemeiner Vorfaktor als freie Parameter behandelt. Alle verbleibenden Parameter werden erneut auf den für die leeren Poren bestimmten Werten festgehalten. Wie man in Abbildung 6.4 links sieht, beschreibt das Modell die kombinierte Streuung der Nanoporen und des darin eingeschlossenen Polymers über den gesamten q -Bereich hinweg gut. Insbesondere wird der beobachtete Strukturpeak erfasst und sogar eine schwache zweite Ordnung bei etwa $2q^* = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ vorhergesagt, die hier

jedoch nicht aufgelöst werden kann. Für den Füllstand ergibt sich $k = 0.99 \pm 0.05$. Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Ergebnis bei 65 °C illustriert den unverändert hohen Füllstand der Poren. Die aus der Anpassung erhaltenen Elektronendichten werden nachfolgend zusammen mit den Ergebnissen weiterer Porenradien diskutiert.

Nun wird die Radianabhängigkeit der zuvor identifizierten konzentrischen PEG-Struktur untersucht. Hierzu zeigt Abbildung 6.6 einen Überblick über Streukurven PEG-gefüllter Nanoporen mit unterschiedlichen Radien. Über dem Schmelzpunkt von PEG bei 65 °C (Abbildung 6.6 links) werden in keinem Fall Hinweise auf eine mögliche Struktur des Polymers innerhalb der Poren gefunden. Bei dieser Temperatur lassen sich alle Streukurven vollständig durch das Modell einer homogen gefüllten Pore beschreiben. Beim Abkühlen unter den Schmelzpunkt auf 30 °C (Abbildung 6.6 rechts) zeigt sich für Porenradien von 205.1 nm bis 110.8 nm ein Strukturpeak, der aus den konzentrischen PEG-Lamellen innerhalb der Nanoporen resultiert. Wie bereits zuvor festgestellt, liegt dieser jeweils bei etwa $q^* = 0.062 \text{ \AA}^{-1}$. Die entsprechenden Langperioden $d_{ac} = \frac{2\pi}{q^*}$ sind in Abbildung 6.7 links über den Porenradien aufgetragen und zeigen keine signifikante Variation. Es ergibt sich ein mittlerer Wert von $(10.2 \pm 0.1) \text{ nm}$, welcher durch eine Führungslinie für das Auge markiert ist und gut mit dem ebenfalls eingezeichneten Bulk-Wert von 10.4 nm übereinstimmt. Für den nächstkleineren Radius verliert der Peak an Intensität, sodass die Langperiode nicht mehr ausgewertet werden kann. Anschließend ist kein Peak mehr zu erkennen. Der Rückgang des Strukturpeaks wird der abnehmenden Anzahl an Lamellen, die in die Poren passen, sowie dem reduzierten PEG-Probenvolumen zugeschrieben. Diese Beobachtungen bestätigen, dass die Streuung der PEG-Lamellen innerhalb der Nanoporen tatsächlich identifiziert werden kann und deuten weiterhin an, dass die Bulk-Proportionen innerhalb des zylindrischen Confinements über einen weiten Bereich an Porenradien erhalten bleiben.

Wie man in Abbildung 6.6 rechts sieht, lassen sich alle Streukurven bis zu einem Porenradius von 71.1 nm vollständig durch das zuvor vorgestellte Dartboard-Modell gemäß Gleichung (6.1) beschreiben. Die für die jeweiligen Anpassungen verwendeten Kernradien R_{Kern} sowie die Anzahlen N an kristallinen und amorphen Schalen sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Für kleinere Porenradien resultiert eine Anpassung des Dartboard-Modells jedoch in nahezu identischen Elektronendichten der kristallinen und amorphen Schalen und ist somit nicht sinnvoll. Indessen lassen sich besagte Streukurven gut mit dem Modell der homogenen Füllung beschreiben. Auf Basis der vorliegenden SAXS-Daten kann nicht eindeutig beurteilt werden, ob in diesen Fällen noch eine teilkristalline Struktur vorliegt. Für solch kleine Porenradien erreichen die ITPC-Proben Porositäten von unter 5 % (vgl. Abschnitt 4.3) und die infiltrierte Probenmenge an PEG ist dementsprechend gering. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, eine potenzielle PEG-Struktur innerhalb der Nanoporen von einer simplen homogenen Füllung zu unterscheiden.

Zuletzt werden die aus den Anpassungen erhaltenen Elektronendichten $n_{PEG,c}$ und $n_{PEG,a}$ betrachtet. Diese sind in Abbildung 6.7 rechts in Abhängigkeit des Porenradius aufgetragen. Es sei angemerkt, dass besagte Elektronendichten bestimmt werden können, obwohl keine absoluten Intensitäten vorliegen, da die Elektronendichte der Polycarbonat-Matrix (vgl. Abschnitt 3.1.1) einen bekannten Referenzwert darstellt. Alle weiteren Werte werden relativ zu diesem bestimmt. Wie man sieht, ergeben sich sowohl im Rahmen des Dartboard-Modells als auch des Modells der homogenen Füllung

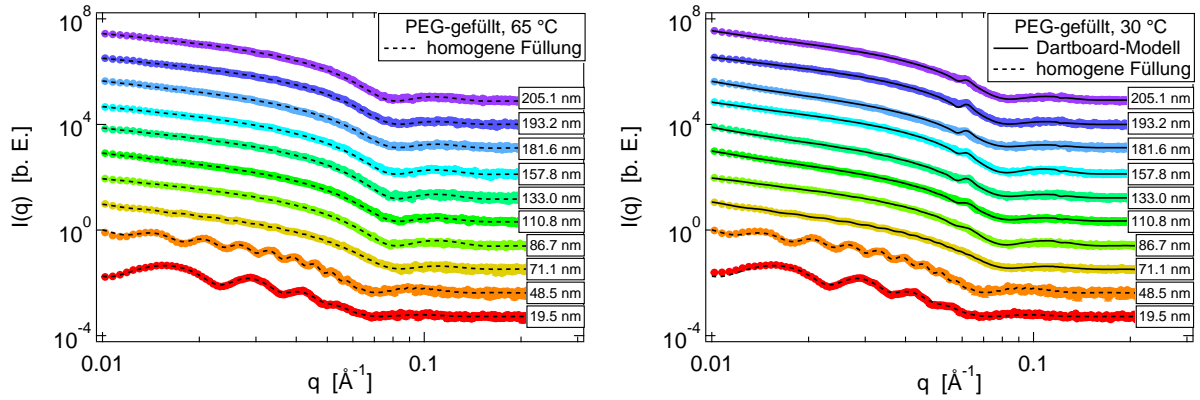


Abbildung 6.6.: Links: Streukurven PEG-gefüllter ITPC-Nanoporen mit unterschiedlichen Porenradien, gemessen bei 65 °C. Gestrichelte Linien stellen Anpassungen des Modells der homogenen Füllung dar. Rechts: Dieselben Proben gemessen bei 30 °C. Durchgezogene bzw. gestrichelte Linien stellen Anpassungen des Dartboard-Modells bzw. des Modells der homogenen Füllung dar. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

Tabelle 6.1.: Für die Anpassungen des Dartboard-Modells in Abbildung 6.6 rechts verwendete Kernradien $R_{Kern} \approx \frac{R_{pore}}{3}$ sowie Anzahlen N kristalliner und amorpher Schalen.

Porenradius R_{pore} [nm]	Kernradius R_{Kern} [nm]	Schalenanzahl N
205.1	62.3	27
193.2	60.8	25
181.6	59.6	23
157.8	46.2	21
133.0	42.2	17
110.8	30.4	15
86.8	27.1	11
71.1	21.9	9

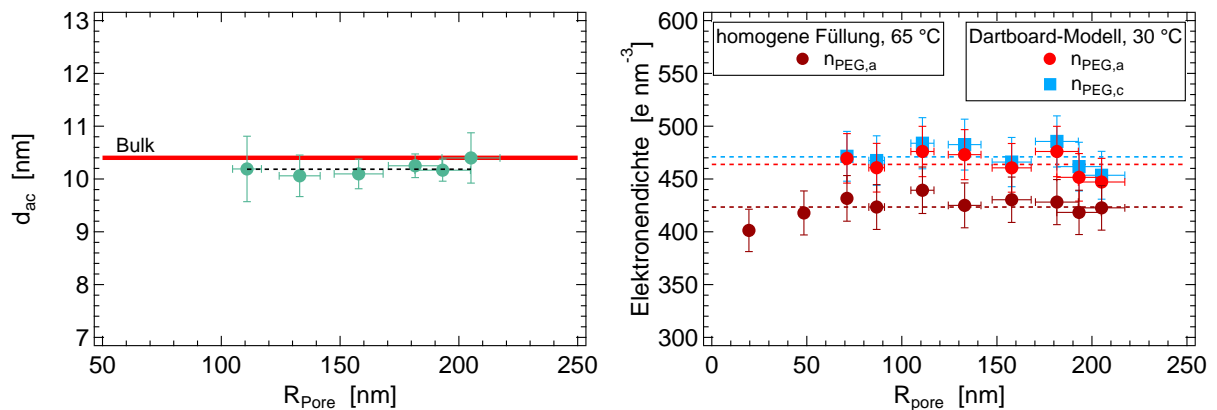


Abbildung 6.7.: Links: Aus den Strukturpeaks bei 30 °C bestimmte Langperioden $d_{ac} = \frac{2\pi}{q^*}$ als Funktion des Porenradius. Die gestrichelte Linie stellt eine Führungslinie für das Auge dar. Zum Vergleich ist der Bulk-Wert markiert. Rechts: Aus den Anpassungen der Modelle in Abbildung 6.6 links und rechts erhaltene Elektronendichten $n_{PEG,c}$ und $n_{PEG,a}$ als Funktion des Porenradius. Gestrichelte Linien stellen Führungslinien für das Auge dar.

jeweils näherungsweise konstante Elektronendichten für das kristalline bzw. amorphe PEG. Für ersteres Modell finden sich die mittleren Werte $n_{PEG,a} = (464 \pm 8) \frac{e}{nm^3}$ und $n_{PEG,c} = (471 \pm 8) \frac{e}{nm^3}$, welche durch Führungslinien für das Auge markiert werden. Die Differenz beider Werte wird durch die Höhe des PEG-Strukturpeaks beeinflusst. Die im Detektorbild in Abbildung 6.3 rechts sichtbare Verschmierung des Streubeitrags in q_x -Richtung verursacht höchstwahrscheinlich eine Reduktion der beobachteten Peakintensität. Dies erklärt die geringe Elektronendichtedifferenz. Für das Modell der homogenen Füllung ergibt sich ein mittlerer Wert von $n_{PEG,a} = (423 \pm 6) \frac{e}{nm^3}$, welcher ebenfalls durch eine Führungslinie für das Auge markiert wird. Es fällt auf, dass alle hier erhaltenen Elektronendichten die Literaturwerte von $n_{PEG,a} = 354 \frac{e}{nm^3}$ und $n_{PEG,c} = 403 \frac{e}{nm^3}$ deutlich übertreffen.^[107] Ferner stimmen die Elektronendichten des amorphen PEGs aus dem Dartboard-Modell und dem Modell der homogenen Füllung nicht überein. Demungeachtet ergeben beide Modelle eine qualitativ gute Beschreibung der kombinierten Streuung der Nanoporen und des darin eingeschlossenen Polymers und ermöglichen eine eindeutige Identifizierung der konzentrischen Struktur des PEGs innerhalb der Poren. Der Füllparameter k (hier nicht explizit dargestellt) zeigt ebenfalls keine Abhängigkeit vom Porenradius und schwankt insgesamt zwischen 0.87 und 0.99 für alle untersuchten Proben. Dabei stimmen die Werte aus den Anpassungen bei 65 °C und 30 °C in allen Fällen gut überein. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Nanoporen überwiegend gleichmäßig und nahezu vollständig mit PEG gefüllt sind.

6.3 DSC-Analyse des Schmelzverhaltens von PEG in ITPC-Nanoporen

Eine Vielzahl an Materialien, wie beispielsweise Metalle, Wasser, organische Flüssigkeiten und teilkristalline Polymere, zeigen bei einer räumlichen Einschränkung auf der Nanometerskala eine Absenkung ihrer Schmelztemperatur.^[108–111] DSC-Messungen ermöglichen eine direkte und unkomplizierte Untersuchung dieses Phänomens und werden hier folglich genutzt, um das Schmelzverhalten der PEG-gefüllten ITPC-Nanoporen zu untersuchen. Zudem kann auf diese Weise die Präsenz kristalliner Strukturen für Porengrößen verifiziert werden, bei denen die zuvor diskutierten SAXS-Messungen keine eindeutigen Informationen über die Struktur des eingeschlossenen Polymers liefern. Hierbei ist zu beachten, dass die größten zuvor dargestellten Porenradien nicht untersucht werden, da besagte Proben aufgrund ihrer Fragilität nicht auf die für die DSC-Messungen benötigte Größe zugeschnitten werden können.

Abbildung 6.8 zeigt DSC-Heizkurven PEG-gefüllter ITPC-Nanoporen mit verschiedenen Porenradien für eine Heizrate von $20 \frac{K}{min}$. Zum Vergleich sind Messungen des PEGs im Bulk-Zustand sowie einer reinen, d. h. leeren und unbeschichteten, ITPC-Probe aufgetragen. Die Schmelztemperaturen T_m werden hier über die Positionen der Peakmaxima im DSC-Thermogramm definiert. Die Bulk-Probe zeigt einen wohldefinierten und ausgeprägten endothermen Schmelzpeak bei 49.0 °C. Für das in die Nanoporen infiltrierte PEG lässt sich ein Schmelzpeak von der höchsten untersuchten Porengröße bis hin zu einem Porenradius von 23.6 nm erkennen. Da mit dem Porenradius auch das Probenvolumen des PEGs sinkt, nimmt die Höhe des beobachteten Peaks kontinuierlich ab. Anfänglich wird eine Verschiebung des Schmelzpeaks zu kleineren Temperaturen beobachtet: Bei einer Verringerung des Porenradius auf 71.1 nm wandert das Peakmaximum stetig von der Bulk-Temperatur zu 44.0 °C. Für kleinere Radien zeigt sich jedoch keine

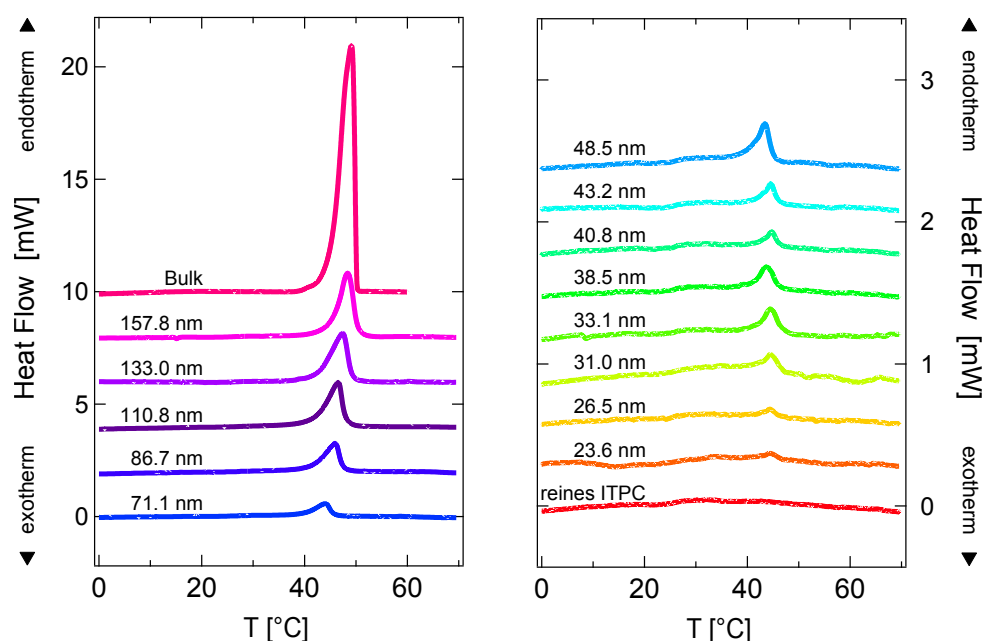


Abbildung 6.8.: DSC-Heizkurven PEG-gefüllter ITPC-Nanoporen mit verschiedenen Porenradien für eine Heizrate von $20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

weitere Verschiebung. Ferner lässt sich in allen Heizkurven bei etwa 25°C eine zusätzliche Stufe identifizieren. Deren Position wird nicht von der Porengröße beeinflusst. Ein Vergleich mit der Messung einer reinen (ungefüllten und unbeschichteten) ITPC-Probe zeigt, dass besagte Stufe eine Besonderheit der Polycarbonatmatrix darstellt. Da der entsprechenden Temperatur weder ein Glasübergang noch etwaige sonstige Relaxationen zugeordnet werden können, handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein Relikt des industriellen Herstellungsprozesses, das nicht weiter analysiert wird.

Die aus den Heizkurven bestimmten Schmelztemperaturen sowie -enthalpien T_m bzw. ΔH_m sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Schmelzenthalpien werden berechnet, indem die Fläche unterhalb des Schmelzpeaks (abzüglich der Polycarbonat-Stufe) integriert und durch die Masse des infiltrierte PEGs (vgl. Abschnitt 3.2.3) geteilt wird. Zunächst werden die Schmelztemperaturen T_m als Funktion des inversen quadrierten Porenradius in Abbildung 6.9 links betrachtet. Für die größten untersuchten Poren liegt T_m nur knapp unterhalb des ebenfalls eingezeichneten Bulk-Wertes. Anschließend nimmt die Schmelztemperatur linear mit $\frac{1}{R_{\text{Pore}}^2}$ ab und läuft schließlich ab einem Porenradius von 71.1 nm auf ein konstantes Niveau aus. Bei der Absenkung des Schmelzpunktes eines teilkristallinen Polymers in zylindrischem Confinement handelt es sich um ein bekanntes Phänomen.^[112] Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass dieses im hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnis der eingeschlossenen kristallinen Lamellen begründet liegt. In einem solchen Fall sollte die Schmelztemperatur gemäß der Gibbs-Thomson-Gleichung durch die Abmessungen der Lamellen bestimmt werden.^[29] Eine Beschreibung der Daten basierend auf diesem Ansatz ergibt jedoch keine quantitative Übereinstimmung. Indessen ist im vorliegenden Fall zylindrisch verkrümmter Lamellen zu erwarten, dass mechanische Dehnungseffekte eine zentrale Rolle spielen. Gemäß der

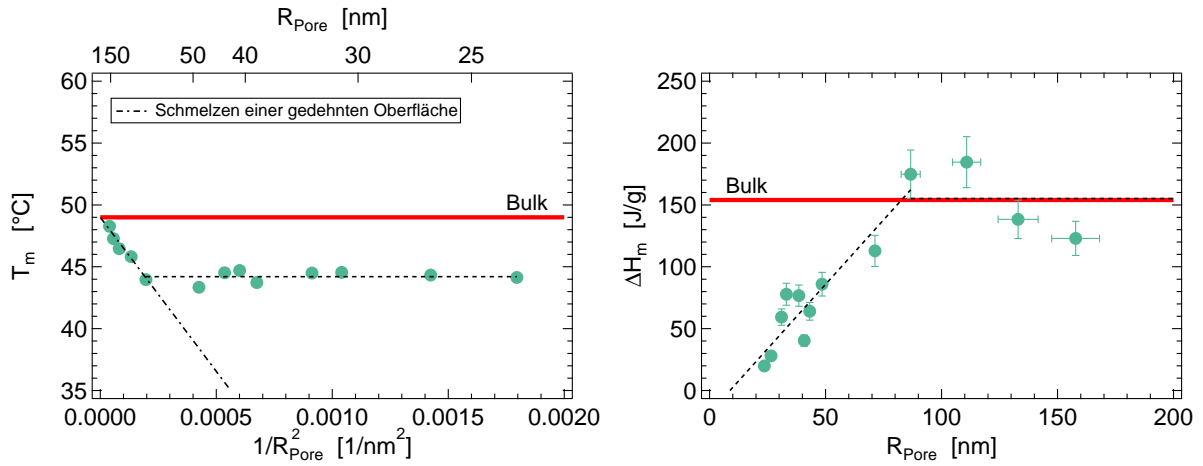


Abbildung 6.9.: Links: Schmelztemperaturen T_m des in die ITPC-Nanoporen infiltrierten PEGs als Funktion des inversen quadrierten Porenradius. Die gestrichelte Linie stellt eine Führungslinie für das Auge dar. Die punktgestrichelte Linie kennzeichnet nach Gleichung (6.3) berechnete Schmelztemperaturen. Rechts: Schmelzenthalpie ΔH_m des in die ITPC-Nanoporen infiltrierten PEGs als Funktion des Porenradius. Gestrichelte Linien stellen Führungslinien für das Auge dar.

Literatur gilt für den Schmelzpunkt T_m eines Festkörpers unter Dehnung ε der Zusammenhang

$$T_m(\varepsilon) = T_m^\circ \left(1 - \frac{Y'}{2\rho\Delta H_m} \varepsilon^2 \right). \quad (6.3)$$

ρ bezeichnet die Dichte der Schmelze, ΔH_m die Schmelzenthalpie pro Masseneinheit, T_m° die Bulk-Schmelztemperatur und Y' stellt eine Größe dar, die näherungsweise dem Elastizitätsmodul entspricht.^[113]

Um Referenzwerte für die gemessenen Temperaturen zu erhalten, werden die Schmelztemperaturen gemäß Gleichung (6.3) berechnet. Dabei wird eine simple Näherung genutzt: Man betrachte einen gebogenen rechteckigen Kristallit der Dicke d_c , dessen Krümmungsradius dem Porenradius R_{Pore} entspricht. Die Dehnung auf dessen Oberfläche ist folglich $\varepsilon = \frac{d_c}{2R_{Pore}}$.^[114] Für die Berechnung werden weiterhin die Dichte $\rho = \rho_{PEG}$ (vgl. Abschnitt 3.1.2) sowie die gemessenen Bulk-Werte $\Delta H_m = 153.9 \frac{J}{g}$ und $T_m^\circ = 49^\circ C$ genutzt. Zudem wird für d_c die Dicke der kristallinen Lamellen im Bulk (vgl. Abschnitt 6.1) eingesetzt und Y' durch den Elastizitätsmodul $Y_{PEG} = 13 \text{ GPa}$ ^[115] approximiert. Die auf diese Weise berechneten Schmelztemperaturen sind in Abbildung 6.9 links als punktgestrichelte Linie eingezeichnet. Wie man sieht, stimmen diese sehr gut mit der gemessenen Abnahme in T_m überein, was bestätigt, dass das Schmelzverhalten für große Poren in der Tat durch mechanische Dehnung bestimmt wird. Jedoch weichen die gemessenen Temperaturen für Porenradien unterhalb von 71.1 nm stark von den berechneten Werten ab, was auf eine fundamentale Änderung des Schmelzverhaltens hindeutet. Eine plausible Annahme ist, dass die zunehmende Dehnung einen Übergang der lamellaren Konfiguration von der beobachteten konzentrischen Anordnung zu geraden (ungebogenen) Lamellen verursacht. In diesem Fall bleibt die grundlegende Kettenorientierung des kristallinen PEGs erhalten und der Wegfall der mechanischen Dehnung führt in Kombination mit einer unveränderten Lamellendicke zu konstanten Schmelztemperaturen.

Die gemessene Schmelzenthalpie des infiltrierten PEGs ist in Abbildung 6.9 rechts als Funktion des Porenradius aufgetragen. In deren Verlauf lassen sich zwei Regionen identifizieren: Für große Porenradien schwankt die Schmelzenthalpie um einen näherungsweise konstanten Wert von $(155.1 \pm 14.6) \frac{\text{J}}{\text{g}}$, was gut mit dem ebenfalls eingezeichneten Bulk-Wert übereinstimmt. Dies impliziert, dass die Kristallinität im Confinement solch großer Poren nicht signifikant beeinflusst wird. Wie bereits für die Schmelztemperaturen beobachtet, zeigt sich auch hier ein Übergang im Bereich von etwa 71.1 nm, welcher vermutlich ebenfalls auf die zuvor erwähnte Änderung der lamellaren Konfiguration zurückzuführen ist. Für kleinere Poren zeigt die Schmelzenthalpie eine näherungsweise lineare Abnahme mit dem Porenradius, wobei für die kleinsten betrachteten Poren ein Wert von $19.8 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ erreicht wird. Besagte Abnahme kann einer Reduktion der Kristallinität infolge des häufigeren Auftretens ungünstiger Grenzflächen zwischen den geraden Lamellen und den zylindrischen Porenwänden zugeschrieben werden. Es ist allgemein bekannt, dass das Kristallitwachstum teilkristalliner Polymere im Confinement beeinträchtigt ist und dass deren Kristallinität mit steigendem Grad des Confinements sinkt.^[17] Eine ähnliche Abnahme der Schmelzenthalpie wie hier beobachtet wurde zudem bereits in der Literatur sowohl für iPP als auch für PE in nanoporösem Aluminiumoxid beschrieben.^[103,116] Durch eine lineare Extrapolation der Messwerte zu null findet sich ein kritischer Porenradius von etwa 8.8 nm, unterhalb dessen das infiltrierte PEG nicht mehr in der Lage sein sollte zu kristallisieren. Diese Größe entspricht näherungsweise der Bulk-Lamellengröße des PEGs, was andeutet, dass keine Kristallisation mehr möglich ist, wenn die Abmessungen von Lamellen und Poren kollidieren.

6.4 WAXS-Analyse der kristallinen Struktur von PEG in ITPC-Nanoporen

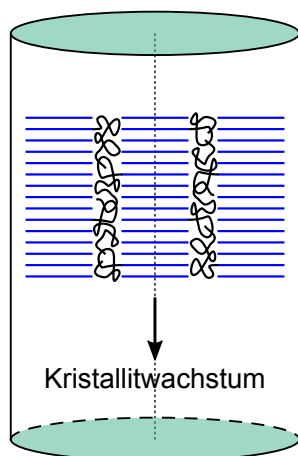


Abbildung 6.10.: Skizze des Wachstums der PEG-Kristallite innerhalb der Nanoporen.

Die in Abschnitt 6.2 und 6.3 dargelegten Ergebnisse implizieren, dass innerhalb der Nanoporen die kristallin-amorphe Sequenz beider beobachteter PEG-Lamellenkonfigurationen jeweils in der radialen Ebene verläuft. Dies wiederum bedingt, dass die Kettenachsen des PEGs in den kristallinen Regionen senkrecht zur Porenachse ausgerichtet sind und die Kristallite entlang der Poren wachsen, wie in Abbildung 6.10 skizziert. Um die Kristallitorientierung genauer zu analysieren, werden WAXS-Messungen an den PEG-gefüllten ITPC-Nanoporen durchgeführt. Hierbei ist analog zu den DSC-Messungen in Abschnitt 6.3 zu beachten, dass die größten Porenradien nicht untersucht werden können, da besagte Proben aufgrund ihrer Fragilität nicht auf die für die Messungen benötigte Größe zugeschnitten werden können.

Abbildung 6.11 zeigt WAXS-Scans an PEG-gefüllten ITPC-Nanoporen mit unterschiedlichen Porenradien unterhalb des Schmelzpunktes von PEG bei Raumtemperatur. Zusätzlich ist eine Referenzmessung einer ungefüllten Probe dargestellt. Hierbei sind die Proben derart orientiert, dass die Porenachse in der Einfallsebene des Röntgenstrahls liegt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Zunächst fällt auf, dass alle Streukurven einen breiten Peak

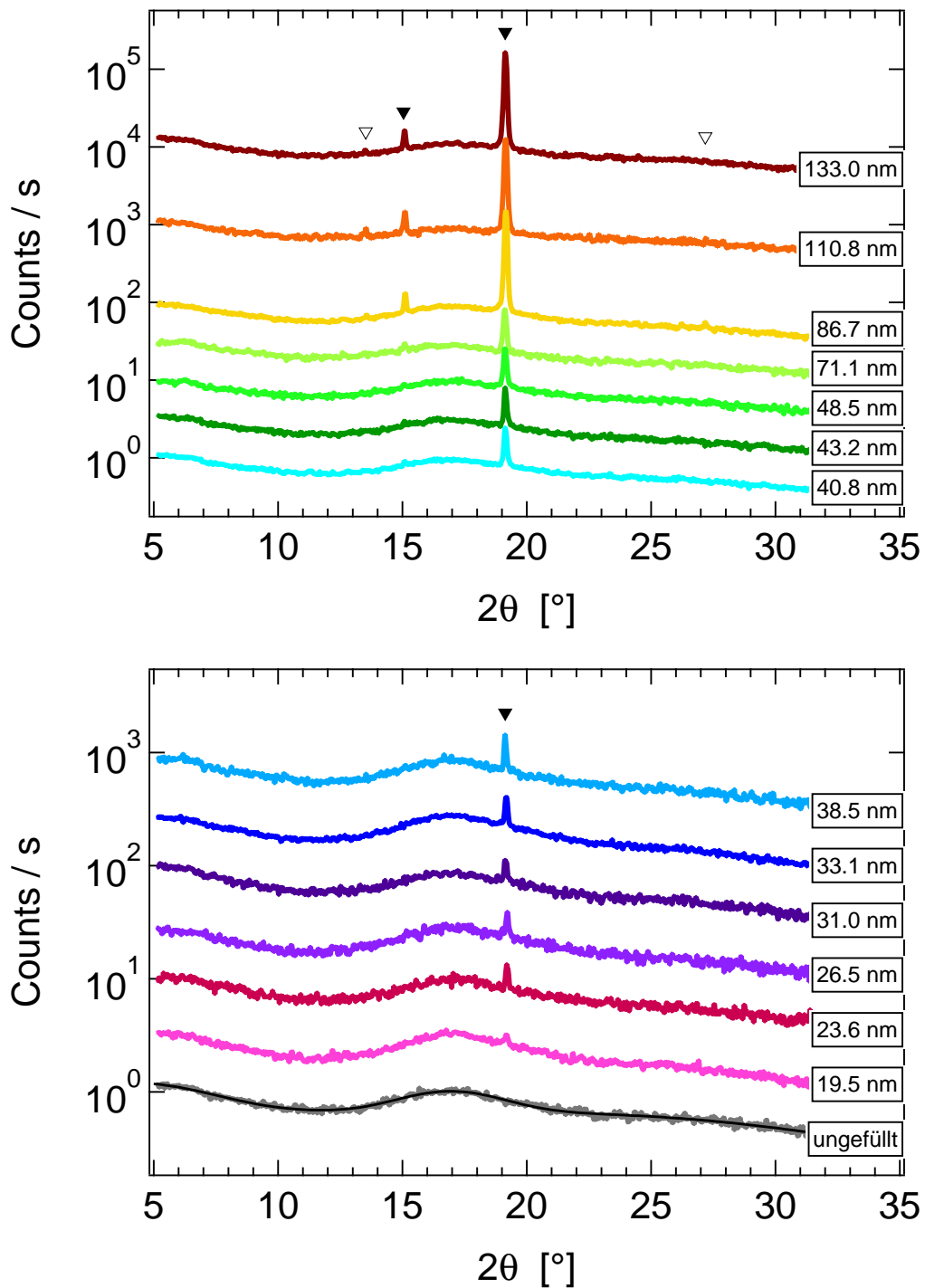


Abbildung 6.11.: WAXS-Scans an PEG-gefüllten ITPC-Nanoporen mit unterschiedlichen Porenradien sowie einer ungefüllten Referenzprobe unterhalb des PEG-Schmelzpunktes bei Raumtemperatur. Zur Verbesserung der Statistik werden jeweils 5 Datenpunkte zusammengefasst. Gefüllte Dreiecke markieren die Positionen der zwei sichtbaren Peaks bei 15.1° und 19.1°; offene Dreiecke markieren die Positionen zweier weiterer Peaks bei 13.5° und 27.2°, welche aufgrund des unzureichenden Signal-Rausch-Verhältnisses nur ansatzweise bzw. nicht zu erkennen sind und unter Verwendung eines Liniendetektors offenbar werden (vgl. Anhang A.3). Für die ungefüllte Probe ist eine Anpassung in Form einer Summe aus vier Gaußfunktionen eingezeichnet. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

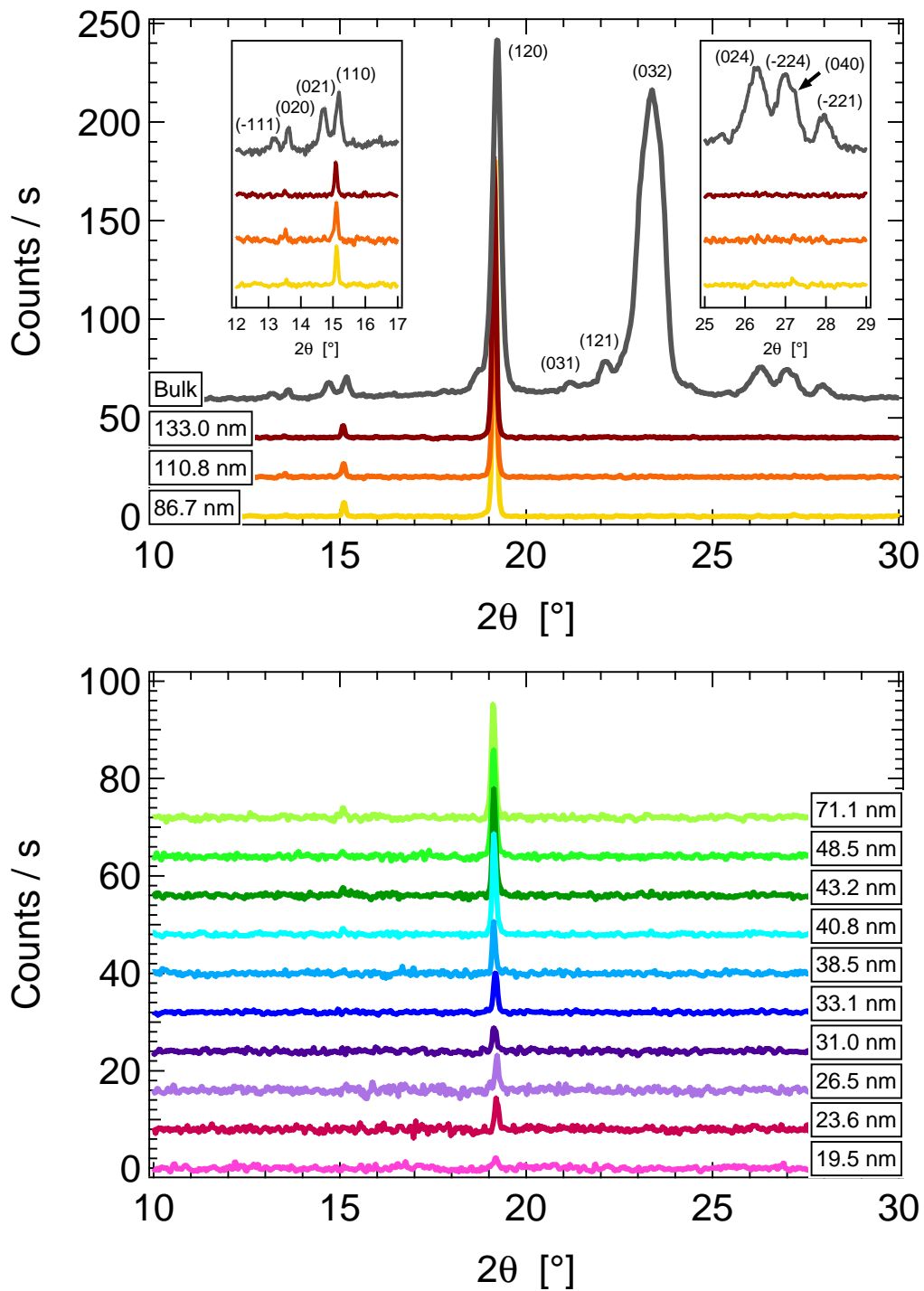


Abbildung 6.12.: WAXS-Scans PEG-gefüllter ITPC-Nanoporen bei Raumtemperatur nach Subtraktion der amorphen Porenstreuung. Zum Vergleich ist eine Messung der PEG-Probe im Bulk-Zustand eingezeichnet. Für diese sowie die drei größten untersuchten Porenradien zeigen die eingefügten Ausschnitte Vergrößerungen der Streukurven; auch hier sind die PEG-Peaks bei 13.5° und 27.2° innerhalb der Nanoporen nur ansatzweise bzw. nicht zu erkennen. Die Peaks der Bulk-Probe werden anhand der Literatur zugeordnet.^[117] Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinander verschoben.

bei etwa $2\theta = 17^\circ$ zeigen. Ein Vergleich mit der Messung ungefüllter Nanoporen zeigt, dass es sich hierbei um Streubeiträge des amorphen Polycarbonats sowie der amorphen SiO_2 -Beschichtung handelt. Weiterhin lassen sich für die größten betrachteten Poren zwei Peaks bei 2θ -Werten von etwa 15.1° bzw. 19.1° identifizieren (gefüllte Dreiecke in Abbildung 6.11), welche auf die in den Poren vorhandenen PEG-Kristallite zurückgeführt werden. Bei einer Verkleinerung der Poren verlieren diese kontinuierlich an Intensität, da mit dem Porenradius auch das Probenvolumen des infiltrierten PEGs abnimmt. Folglich sind besagte Peaks bis hinab zu 40.8 nm bzw. der kleinsten betrachteten Porengröße von 19.5 nm erkennbar. Somit zeigt sich, dass der direkte Streubeitrag des PEGs mittels WAXS über einen wesentlich größeren Porenbereich hinweg beobachtet werden kann als mittels SAXS (vgl. Abschnitt 6.2), da die überlagernde Porenstreuung im Weitwinkelbereich weniger stark ausgeprägt ist. Gleichzeitig werden die im Rahmen der DSC-Messungen (vgl. Abschnitt 6.3) erhaltenen Ergebnisse bestätigt, dass selbst für die kleinsten untersuchten Porenradien von etwa 20 nm noch kristalline Strukturen in den Poren vorhanden sind. Ferner zeigen ergänzende WAXS-Scans mit einem Liniendetektor (vgl. Anhang A.3), dass für große Poren bis hinab zu einem Porenradius von 86.7 nm zwei weitere schwach ausgeprägte Peaks bei 2θ -Werten von etwa 13.5° und 27.2° existieren (offene Dreiecke in Abbildung 6.11). In den hier dargestellten Messungen sind diese aufgrund des unzureichenden Signal-Rausch-Verhältnisses nur ansatzweise bzw. nicht zu erkennen. Da besagte Peaks dennoch vorhanden sind, werden sie nachfolgend im Rahmen der qualitativen Diskussion berücksichtigt. Die quantitative Analyse hingegen basiert ausschließlich auf den in Abbildung 6.11 gezeigten Messungen.

Für eine genauere Auswertung der Messungen wird der Streubeitrag des PEGs isoliert. Hierzu wird die amorphe Streuung der leeren Nanoporen wie in Abbildung 6.11

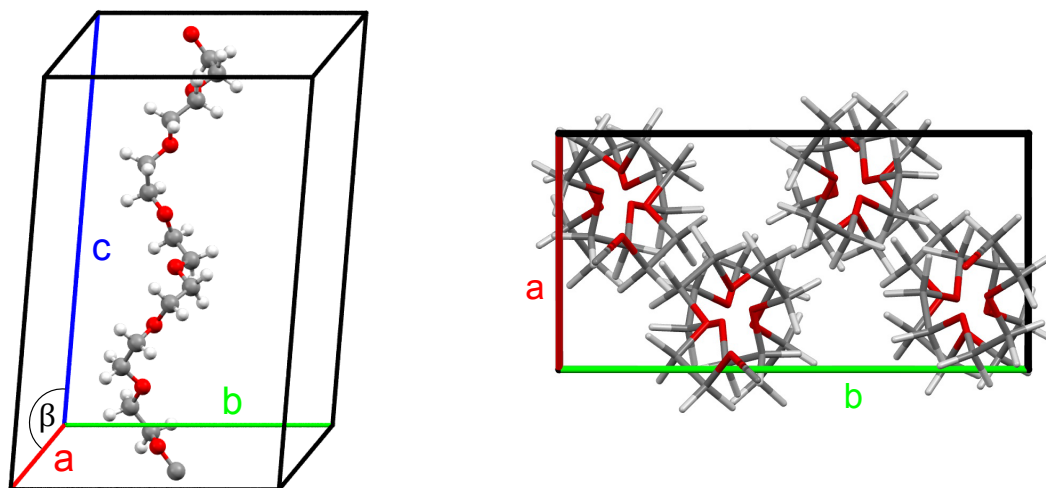


Abbildung 6.13.: Visualisierung der PEG-Elementarzelle aus verschiedenen Blickwinkeln. Deren Abmessungen betragen $a = 8.05 \text{ \AA}$, $b = 13.04 \text{ \AA}$, $c = 19.48 \text{ \AA}$ (Kettenachse) sowie $\beta = 125.4^\circ$. Zur besseren Übersichtlichkeit ist in der linken Grafik lediglich eine PEG-Kette eingezeichnet, während die rechte Grafik die Symmetrie der Elementarzelle widerspiegelt. Die zugehörige Raumgruppe ist $P2_1/a$. Sauerstoffatome sind rot dargestellt, Wasserstoffatome hellgrau und Kohlenstoffatome dunkelgrau. Zur Erstellung der Grafiken wurde die Software Mercury in Kombination mit den aus der Literatur^[117] bekannten Atompositionen verwendet.

angedeutet jeweils mit einer Summe aus vier Gaußfunktionen beschrieben. Anschließend wird diese von den Streukurven der PEG-gefüllten Nanoporen subtrahiert. Abbildung 6.12 zeigt die Resultate. Wie man sieht, verbleibt nach Subtraktion der amorphen Porenstreuung lediglich der Streubeitrag des PEGs in Form der zuvor beschriebenen Peaks. Zum Vergleich ist eine Streukurve des PEGs im Bulk-Zustand eingezeichnet, wobei die Probe für die Messung gemörsert wurde, um ein Pulvermittel zu erzeugen. Die für die Bulk-Probe sichtbaren Reflexe können anhand der Literatur zugeordnet werden.^[117] Die entsprechenden Millerschen Indizes sind in Abbildung 6.12 eingetragen. Diese lassen sich auf die monokline PEG-Elementarzelle zurückführen, deren Struktur in Abbildung 6.13 visualisiert ist.

Vergleicht man die Streuung des PEGs im Nanoporen-Confinement mit der Bulk-Probe, so können die vier für große Porenradien beobachteten Peaks bei 13.5° , 15.1° , 19.1° und 27.2° den (020)-, (110)-, (120)- und (040)-Reflexen zugeordnet werden. Alle weiteren Bulk-Reflexe sind in den Nanoporen offenbar unterdrückt. Dies deutet auf eine präferierte Orientierung der Kristallite in den Poren hin.^[118] Besagte Orientierung lässt sich aus der Versuchsgeometrie (vgl. Abschnitt 3.2.2) ableiten: Da die Porenachse in der Einfallsebene des Röntgenstrahls liegt und während der WAXS-Scans stets die Reflexionsbedingung $\theta_i = \theta_f$ erhalten bleibt, tragen nur Gitterebenen zur Streuung bei, deren zugehöriger reziproker Gittervektor \vec{r}_{hkl}^* parallel zur Porenachse liegt. Nur für besagte Ebenen wird die Streubedingung $\vec{q} = \vec{r}_{hkl}^*$ (vgl. Abschnitt 2.3.2) erfüllt. Dies wiederum bedeutet, dass drei verschiedene Orientierungen der PEG-Elementarzelle vorliegen: Hierbei sind die reziproken Gittervektoren \vec{r}_{010}^* , \vec{r}_{110}^* sowie \vec{r}_{120}^* jeweils parallel zur Porenachse ausgerichtet, wie in Abbildung 6.14 skizziert. Wie man sieht, steht in allen drei Fällen die c- bzw. Kettenachse senkrecht auf der Porenachse. Somit sind die hier erhaltenen Ergebnisse konsistent mit den in Abschnitt 6.2 diskutierten AFM- und SAXS-Messungen. Ferner zeigt sich über den gesamten Bereich an untersuchten Porenradien hinweg keine signifikante Positionsänderung der Reflexe gegenüber der Bulk-Probe. Dies deutet an, dass die Dimensionen der PEG-Elementarzelle im Gegensatz zu deren Orientierung nicht vom Confinement beeinflusst werden.

Ein Blick in die Literatur bestätigt, dass Polymer-Kristallite im Confinement zylindrischer Nanoporen dazu tendieren, ihre Kettenachsen senkrecht zur Porenachse auszurichten und entlang der Poren zu wachsen.^[103,119,120] Der Grund hierfür ist ein simpler kinetischer Selektionseffekt: Wachstumsrichtungen, die mit der Porengeome-

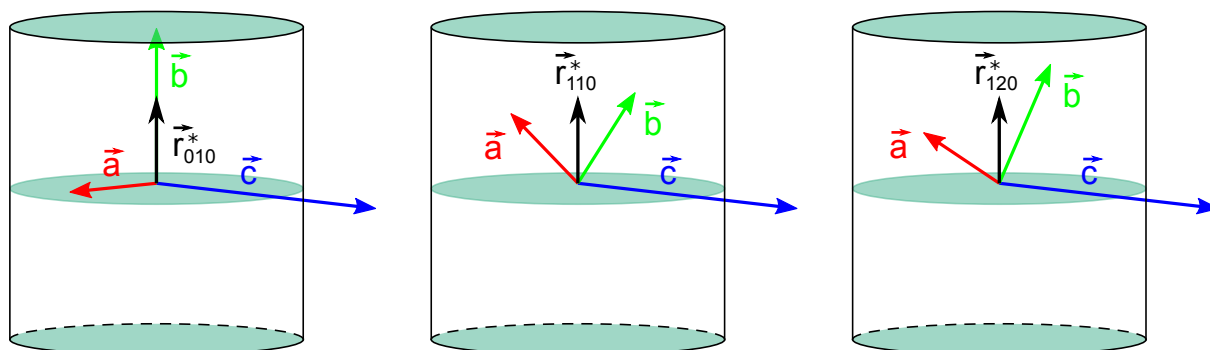


Abbildung 6.14.: Skizze der drei beobachteten Orientierungen der PEG-Elementarzelle innerhalb der Nanoporen. Die c- bzw. Kettenachse liegt jeweils in der radialen Ebene.

trie kompatibel sind (d. h. entlang der Porenachse) werden bevorzugt, wohingegen alle weiteren Wachstumsrichtungen durch die Porenwände blockiert werden.^[119] Besagte präferierte Orientierung wurde insbesondere für PEG in nanoporösem Aluminiumoxid bereits mehrfach beobachtet.^[18,102,121–123] Das gelegentliche Auftreten abweichender Orientierungen lässt sich meist auf extreme Kristallisationsbedingungen (äußerst starkes Confinement oder sehr hohe Keimbildungsdichten) zurückführen.^[102,121,122] Wie die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen, können durchaus verschiedene Orientierungen der Elementarzelle vorliegen, welche die generelle Forderung des Kristallitwachstums entlang der Poren erfüllen. In der Literatur^[102,118,121,122] wird dabei überwiegend von einer Ausrichtung des reziproken Gittervektors \vec{r}_{120}^* parallel zur Porenachse berichtet, da es sich hierbei um die schnellste Wachstumsrichtung der PEG-Kristallite handelt.^[102,121] Nur in einer Studie wird sowohl eine Orientierung von \vec{r}_{120}^* als auch von \vec{r}_{010}^* entlang der Porenachse beobachtet.^[123] In deren Rahmen wird zudem ein Übergang zwischen den Orientierungen in Abhängigkeit des Porenvolumens sowie der Kühlrate beschrieben: Während für eine Kombination relativ großer Poren und niedriger Kühlraten beide Orientierungen auftreten, richtet sich für kleinere Poren und höhere Kühlraten lediglich \vec{r}_{120}^* parallel zur Porenachse aus. Dieser Effekt wird auf die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten beider Kristallrichtungen zurückgeführt.^[123] Für die in der vorliegenden Arbeit typischen Kühlraten von etwa $20 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ wäre gemäß besagter Studie ein Übergang bei einem Porenradius von etwa 175 nm zu erwarten. Dies ist hier offensichtlich nicht der Fall, da die (020)- und (040)-Reflexe bis hinab zu einem Porenradius von 86.7 nm beobachtet werden können (vgl. Abbildung A.2 in Anhang A.3). Falls dennoch ein analoger Übergang in der Kristallitorientierung existiert, etwa korrespondierend mit dem im Rahmen dieser Arbeit identifizierten Übergang in der Lamellenkonfiguration bei 71.1 nm, so kann dieser auf Basis der vorliegenden Daten nicht nachgewiesen werden: Es lässt sich nicht entscheiden, ob die beobachteten (020)- und (040)-Reflexe bei einer Verkleinerung des Porenradius abrupt wegfallen oder lediglich aufgrund des sinkenden Probenvolumens an Intensität verlieren und daher nicht mehr beobachtet werden können. Ferner zeigen die vorliegenden Ergebnisse, dass mit der \vec{r}_{110}^* -Richtung eine weitere, zuvor noch nicht beobachtete dominante Wachstumsrichtung entlang der Poren auftritt. Somit zeigt sich insgesamt eine qualitative Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Tendenzen; jedoch können innerhalb der in dieser Arbeit verwendeten ITPC-Nanoporen auch neuartige Effekte identifiziert werden.

Nachfolgend wird anhand der in Abbildung 6.12 sichtbaren PEG-Reflexe die Ausdehnung L der orientierten Kristallite entlang der Porenachse ermittelt. Diese lässt sich gemäß der Scherrer-Gleichung aus der Breite der jeweiligen Reflexe bestimmen:

$$L = \frac{0.89 \lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (6.4)$$

Hierbei bezeichnet λ die Wellenlänge und $FWHM$ sowie θ geben die Halbwertsbreite (abzüglich der instrumentellen Winkelauflösung, vgl. Abschnitt 3.2.2) sowie die Position des jeweiligen Reflexes an.^[124] Es sei angemerkt, dass nur Reflexe mit mehr als $5 \frac{\text{Counts}}{\text{s}}$ ausgewertet werden, da andernfalls keine sichere Bestimmung der Peakbreiten mehr möglich ist. Folglich werden mit Ausnahme der kleinsten untersuchten Porengröße alle (120)-Reflexe sowie die (110)-Reflexe der drei größten betrachteten Porenradien

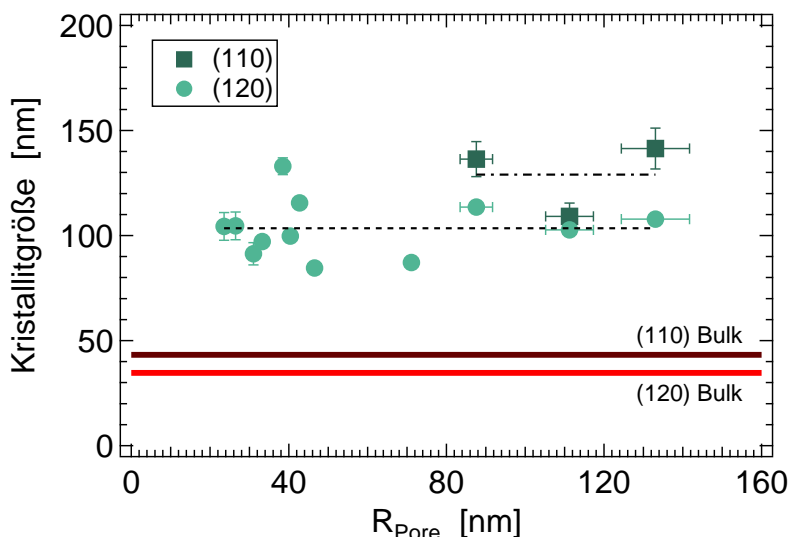


Abbildung 6.15.: PEG-Kristallitgrößen entlang der Porenachse im Confinement der ITPC-Nanoporen als Funktion des Porenradius. Die Kristallitgrößen werden mittels Gleichung (6.4) aus den jeweiligen Peakbreiten in Abbildung 6.12 bestimmt. Hierbei werden nur Reflexe mit mehr als 5 $\frac{\text{Counts}}{\text{s}}$ berücksichtigt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Kristallitgrößen der Bulk-Probe eingezeichnet, welche ebenfalls mittels Gleichung (6.4) bestimmt werden.

analysiert. Abbildung 6.15 zeigt die resultierenden Kristallitgrößen als Funktion des Porenradius. Zum Vergleich sind die jeweiligen Kristallitgrößen $L_{(120)} = (34.6 \pm 0.9) \text{ nm}$ sowie $L_{(110)} = (43.2 \pm 2.5) \text{ nm}$ der Bulk-Probe eingezeichnet.

Die zum (120)-Reflex gehörige Kristallitgröße schwankt vom höchsten untersuchten Porenradius bis hin zu etwa 23.6 nm um einen näherungsweise konstanten Wert von $(103.5 \pm 3.9) \text{ nm}$. Dieser liegt etwa einen Faktor drei über dem entsprechenden Bulk-Wert. Der zuvor identifizierte Übergang in der Lamellenkonfiguration bei 71.1 nm zeigt hier keine systematischen Auswirkungen. Insbesondere findet sich keine klare Abnahme der Kristallitgröße, obwohl DSC-Messungen (vgl. Abschnitt 6.3) bestätigen, dass die Kristallinität unterhalb besagten Übergangspunktes sinkt. Es ist jedoch durchaus möglich, dass die Kristallinität nicht direkt mit der Kristallitgröße korreliert: Vermutlich sinkt die Anzahl der Kristallite mit abnehmendem Porenradius, während diese ihre Ausdehnung entlang der Porenachse weitestgehend beibehalten. Für die zum (110)-Reflex gehörigen Kristallitgrößen zeigt sich ein ähnliches Bild: Diese liegen bei etwa $(129.0 \pm 10.0) \text{ nm}$, was ebenfalls den Bulk-Wert um etwa das Dreifache übertrifft. Bezüglich der Variation mit dem Porenradius kann jedoch unterhalb von 86.7 nm keine Aussage getroffen werden. Insgesamt deuten die Ergebnisse somit darauf hin, dass die orientierten Kristallite im Nanoporen-Confinement wesentlich größere Ausdehnungen erreichen können als im Bulk. Dies liegt höchstwahrscheinlich in den idealen Wachstumsbedingungen der selektierten Kristallrichtungen begründet, da keine konkurrierenden Kristallite existieren. Im Hinblick auf die Literatur erscheint besagte Beobachtung zunächst unerwartet: Obwohl sich in dieser keine systematische Untersuchung der Kristallitgrößen von Polymeren in Nanoporen findet, wird meist indirekt eine gemessene Schmelzpunktabenkung mit einer verminderten Ausdehnung der Kristallite begründet.^[103,125] Indessen lässt sich die in der vorliegenden Arbeit beobachtete

Schmelzpunktabsenkung jedoch auf eine mechanische Dehnung der Kristallite zurückführen (vgl. Abschnitt 6.3). Folglich sind die erhaltenen Ergebnisse konsistent.

Zuletzt wird noch der Orientierungsgrad der im Confinement entlang der Porenachsen gewachsenen Kristallite ermittelt. Hierzu werden Rocking Scans an den in Abbildung 6.12 sichtbaren Reflexen der PEG-gefüllten Nanoporen durchgeführt. Dabei wird der Streuwinkel $2\theta = 2\theta_{(hkl)}$ des jeweiligen Reflexes festgehalten und der Einfallswinkel θ_i variiert (vgl. Abschnitt 3.2.2). Anschaulich bedeutet dies, dass der Streuvektor \vec{q} leicht gegenüber der Porenachse verkippt wird. Auf diese Weise lässt sich die Verschmierung der Kristallitorientierung im reziproken Raum abtasten. Für ein ideales Pulvermittel, in welchem eine zufällige Verteilung aller Orientierungen vorliegt, würde eine vom Einfallswinkel unabhängige Streukurve resultieren. Im Fall perfekter Orientierung hingegen wird die Streubedingung nur unter einem wohldefinierten Einfallswinkel erfüllt, was einen scharfen Peak verursachen würde. Somit lässt sich der Orientierungsgrad der Kristallite aus der Peakbreite der Rocking Scans ableiten. Wie bereits zuvor werden hierbei lediglich die (120)- und (110)-Reflexe ausgewertet. In ersterem Fall lassen sich die Messungen bis zu einem Porenradius von 31.0 nm vom Untergrund trennen; in letzterem Fall ist dies nur bis zu einem Porenradius von 86.7 nm möglich, wobei jedoch für den zweitgrößten Porenradius keine Messung existiert.

Abbildung 6.16 zeigt die Rocking Scans der (120)-Reflexe (links und mittig) sowie der (110)-Reflexe (rechts) als Funktion von $\theta_i - \theta_{(hkl)}$ (Verkipfungswinkel zwischen \vec{q} und Porenachse). Von diesen wurde analog zu den zuvor diskutierten WAXS-Scans die amorphe Porenstreuung subtrahiert, sodass nur der Beitrag der PEG-Kristallite innerhalb der Nanoporen verbleibt. Für alle untersuchten Reflexe zeigt sich ein vom Einfallswinkel abhängiger Intensitätsverlauf. In der gewählten Auftragung spiegelt dieser direkt die jeweilige Orientierungsverteilung von \vec{r}_{120}^* bzw. \vec{r}_{110}^* bezüglich der Porenachse wider. Wie

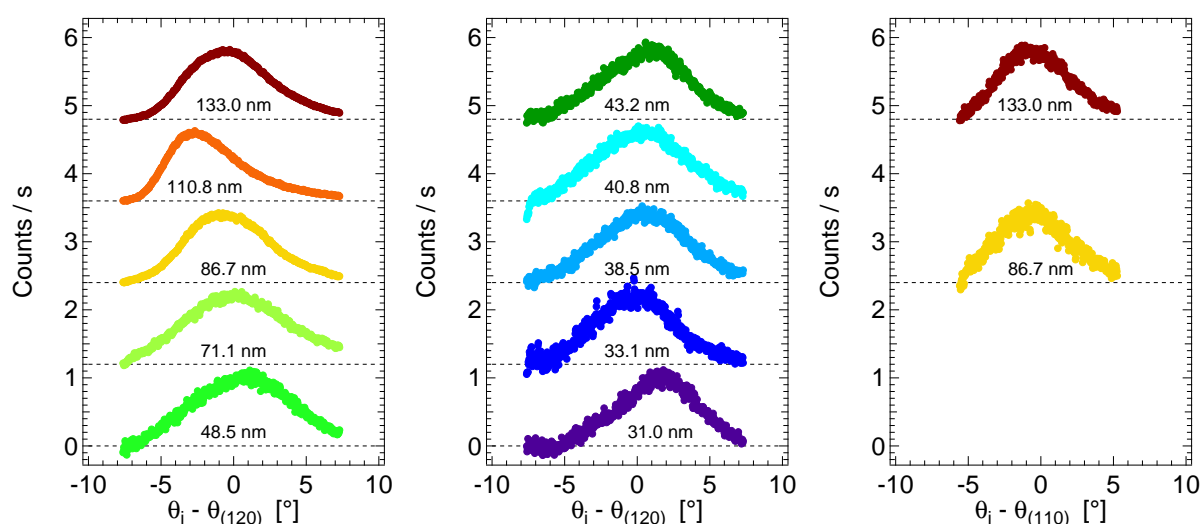


Abbildung 6.16.: Rocking Scans der (120)-Reflexe um $2\theta_{(120)} = 19.1^\circ$ (links und mittig) sowie der (110)-Reflexe um $2\theta_{(110)} = 15.1^\circ$ (rechts) für verschiedene Porenradien, jeweils als Funktion des Verkipfungswinkels $\theta_i - \theta_{(hkl)}$ zwischen Streuvektor \vec{q} und Porenachse. Zur Verbesserung der Statistik werden jeweils 5 Datenpunkte zusammengefasst. Die amorphe Porenstreuung wurde subtrahiert. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kurven auf das jeweilige Peakmaximum normiert und vertikal gegeneinander verschoben.

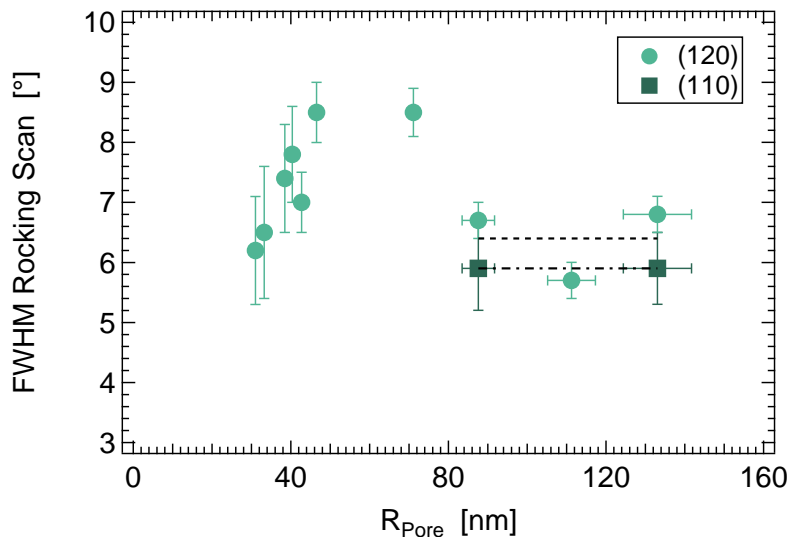


Abbildung 6.17.: Halbwertsbreiten der in Abbildung 6.16 dargestellten Rocking Scans der (120)- sowie (110)-Reflexe als Funktion des Porenradius. Eingezeichnet sind Führungslinien für das Auge.

man sieht, liegt das Peakmaximum erwartungsgemäß in fast allen Fällen nahe 0° . Es sei angemerkt, dass die auftretenden Asymmetrien und Verschiebungen von bis zu 3° aus einem nicht perfekt ebenen Aufliegen der Probe auf dem Probenstisch resultieren können. Die Halbwertsbreiten der Peaks liegen in allen Fällen zwischen etwa 5.5° und 8.5° . Somit bestätigen die vorliegenden Rocking Scans den hohen Orientierungsgrad beider Kristallrichtungen bezüglich der Porenachse.

Für eine genauere Quantifizierung sind die Halbwertsbreiten der Rocking Scans in Abbildung 6.17 als Funktion des Porenradius aufgetragen. Wie man sieht, liegen diese für die (120)-Reflexe im Fall großer Porenradien bei einem näherungsweise konstanten Wert von $(6.4 \pm 0.4)^\circ$, der durch eine Führungslinie für das Auge markiert wird. Beim Unterschreiten des mit dem Übergang in der Lamellenkonfiguration assoziierten Radius von 71.1 nm zeigt sich ein Anstieg der Halbwertsbreite um etwa 2° , gefolgt von einem kontinuierlichen Absinken zurück auf den Ausgangswert. Dies deutet an, dass es infolge besagten Übergangs zunächst zu einer leichten Verschlechterung der Orientierung kommt. Die anschließende erneute Verbesserung lässt sich auf die zunehmende Stärke des Confinements für kleinere Porenradien zurückführen: Ein ähnlicher Effekt wurde in der Literatur bereits für PE sowie PVDF in nanoporösem Aluminiumoxid beobachtet.^[103,119] Für die (110)-Reflexe liegen die Halbwertsbreiten bei etwa $(5.9 \pm 0.1)^\circ$, was ebenfalls durch eine Führungslinie für das Auge markiert wird. Über deren Radienabhängigkeit lässt sich hier keine Aussage treffen.

6.5 Zusammenfassung: Strukturelle Eigenschaften von PEG im Confinement zylindrischer Nanoporen

In Kapitel 6 wurde die Struktur des lamellaren teilkristallinen Homopolymers PEG im Confinement zylindrischer, SiO_2 -beschichteter ITPC-Nanoporen untersucht. AFM- und SAXS-Messungen zeigten, dass sich unterhalb des Schmelzpunktes von PEG in Poren mit

Radien über 71.1 nm eine Konfiguration konzentrischer Lamellen ausbildet. Deren Abmessungen entsprechen den Bulk-Proportionen. Insbesondere wurde hierbei ein Modell zur Beschreibung der kombinierten Streuung der Nanoporen und des darin eingeschlossenen PEGs entwickelt. Oberhalb des Schmelzpunktes zeigte sich hingegen eine Füllung der Poren mit einer homogenen Schmelze. Eine DSC-Analyse der polymergefüllten Proben identifizierte den Porenradius von 71.1 nm als Übergangspunkt der lamellaren Konfiguration von konzentrischen zu ungebogenen Lamellen. Besagter Übergang spiegelt sich im Schmelzverhalten der Kristallite wieder: Im Fall der konzentrischen Lamellen wird die Schmelztemperatur zunächst infolge mechanischer Dehnung abgesenkt, wohingegen die Schmelzenthalpie bzw. Kristallinität konstant dem Bulk-Wert entspricht. Nach dem Übergang zu ungebogenen Lamellen wechselt das Verhalten beider Größen: Während die Schmelztemperatur einen konstanten Wert beibehält, fällt die Schmelzenthalpie bzw. Kristallinität bei Verringerung des Porenradius kontinuierlich ab. Eine detaillierte Analyse der PEG-Kristallite mittels WAXS bestätigte, dass für beide Lamellenkonfigurationen die PEG-Kettenachse senkrecht auf der Porenachse steht und das Kristallitwachstum entlang der Poren erfolgt. Dabei wurde die Existenz dreier verschiedener Orientierungen der PEG-Elementarzelle verifiziert: Die Kristallrichtungen \vec{r}_{010}^* , \vec{r}_{110}^* und \vec{r}_{120}^* zeigen jeweils entlang der Porenachse. Für die beiden letzteren konnte bestätigt werden, dass die Breite deren Orientierungsverteilung bezüglich der Porenachse im Bereich von etwa 6° liegt. Zudem ergab sich, dass die jeweiligen Kristallite entlang der Porenachse etwa die dreifache Größe der Bulk-Kristallite erreichen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, das Verhalten von Polymeren im Confinement aufzuklären. Im Rahmen dessen wurde anhand geeigneter Modellsysteme sowohl deren Fließkinetik als auch deren Struktur untersucht. Als zweidimensionale einschränkende Geometrie kamen hochorientierte ionenspurgeätzte Nanoporen mit einem hohen Aspektverhältnis zum Einsatz. Diese wurden durch den Beschuss von Polycarbonatfolien mit schweren Ionen sowie anschließendes Freiätzen der Ionenspuren hergestellt. Über die Bestrahlungs- und Ätzbedingungen ließen sich alle relevanten Parameter des Confinements kontrollieren. Als Untersuchungsmethode kam insbesondere Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) in Kombination mit speziell auf die verwendeten Nanoporen zugeschnittenen Messprozeduren sowie Auswertungsmodellen zum Einsatz.

Eine Charakterisierung des Confinements erfolgte in Kapitel 4. SAXS-Messungen zeigten, dass die hergestellten ionenspurgeätzten Nanoporen eine wohldefinierte zylindrische Form besitzen. Es ließen sich Porengrößen im Bereich einiger 10 nm bis einiger 100 nm erzeugen, wobei der Porenradius eine lineare Abhängigkeit von der Dauer des chemischen Ätzvorgangs zeigt. Die Nanoporen weisen allgemein niedrige Radienpolydispersitäten sowie Rauigkeiten der Porenwände auf. Da jedoch infolge des chemischen Ätzens Rückstände auf den Porenoberflächen verbleiben können, wurden diese mittels Atomlagenabscheidung mit SiO_2 beschichtet, um eine wohldefinierte Referenzoberfläche zu schaffen. Es konnte bestätigt werden, dass besagte Beschichtung keine signifikanten Auswirkungen auf die Porenform, die Radienpolydispersität sowie die Rauigkeit der Porenwände zeigt. Sie erhöht zudem die Temperaturbeständigkeit der Nanoporen. Weiterhin wurden die Probenoberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, dass für Porenradien oberhalb von etwa 90 nm eine Überlappung von Poren auftritt. Eine Analyse der Flächenabdeckung der Porenöffnungen zeigte, dass es sich hierbei in den meisten Fällen um einen marginalen Kontakt der Poren handelt, welche ihre zylindrische Form größtenteils beibehalten.

Insgesamt ließ sich feststellen, dass die SiO_2 -beschichteten ionenspurgeätzten Nanoporen für alle betrachteten Porenradien ein angemessenes zweidimensionales Confinement darstellen. Ferner besteht für zukünftige Untersuchungen durch die homogene Beschichtung der Poren via Atomlagenabscheidung die Möglichkeit einer systematischen Variation deren Oberflächeneigenschaften.^[26]

Die Fließkinetik von Polymerschmelzen im Confinement der SiO_2 -beschichteten Nanoporen wurde in Kapitel 5 untersucht. Das Ziel war es hierbei insbesondere, Hinweise bezüglich der Gültigkeit der klassischen Kapillarströmungstheorie in Form der Lucas-Washburn-Gleichung zu erhalten. Hierzu wurden zeitaufgelöste SAXS-Messungen des Füllprozesses der Polymerschmelzen in den Nanoporen durchgeführt. Für deren Auswertung wurde ein Modell basierend auf einer gleichmäßig fortschreitenden Polymerfront entwickelt. Dieses konnte erfolgreich auf Messreihen an homogenen Polydimethylsiloxan-Schmelzen unter Variation des Molekulargewichts sowie des Porenradius angewendet werden. Dabei zeigte sich in den überwiegenden Fällen eine

Relation der Form $h = \sqrt{at}$ zwischen Füllhöhe h und Füllzeit t , was die Lucas-Washburn-Gleichung qualitativ bestätigt. Jedoch wurde quantitativ eine teils starke Reduktion des Füllparameters a gegenüber den Vorhersagen der klassischen Theorie beobachtet. Zur Deutung besagter Abweichungen wurde ein Ansatz aus der Literatur^[81,91] herangezogen: Hierbei wurde die Adsorption von Polymerketten an den Porenwänden berücksichtigt, welche durch die Bildung einer immobilen Randschicht den effektiven Porenradius verringert und so die Fließkinetik verlangsamt. Die Anwendung besagten Modells auf die gemessenen Füllparameter a deutete an, dass die Dicke der adsorbierten Randschicht keinen universellen Wert aufweist. Vielmehr ergab sich ein komplexes Verhalten: Im betrachteten Radienbereich bildete sich ein näherungsweise konstantes Verhältnis von Randschichtdicke zu Porenradius aus. Zudem wurde eine tendenzielle Abnahme der Randschichtdicke mit dem Molekulargewicht beobachtet.

Somit konnte gezeigt werden, dass sich die klassische Theorie der Kapillarströmung auf Polymerschmelzen in Nanoporen übertragen lässt, sofern der Füllparameter bezüglich deren Adsorptionsverhaltens modifiziert wird. Von Interesse für weiterführende Untersuchungen ist das radien- und molekulargewichtsabhängige Verhalten der adsorbierten Randschicht. Um dieses besser zu verstehen, muss ein größerer Bereich an Porenradien und Molekulargewichten untersucht werden. Auch bietet sich eine systematische Variation der Polymer-Wand-Wechselwirkung an, sowohl durch unterschiedliche Beschichtungen der Poren als auch durch Verwendung weiterer Polymerschmelzen. In diesem Zusammenhang zeigten Testmessungen mit dem Homopolymer Polyisopren, dass Polymere, welche eine ausgeprägte Vernetzung aufweisen, für die Fließkinetik-Messungen ungeeignet sind. Grund hierfür ist eine mutmaßliche Beeinflussung der Fließkinetik durch die Vernetzung, welche in starken Abweichungen vom Lucas-Washburn-Gesetz in Form zweistufiger Füllprozesse resultiert.

Die Struktur von Polymeren im Confinement der SiO₂-beschichteten Nanoporen wurde in Kapitel 6 anhand eines teilkristallinen Polyethylenglycol-Homopolymers (PEG) untersucht. Dieses besitzt im Bulk eine ausgeprägte lamellare Struktur. Innerhalb der Nanoporen zeigten AFM- und SAXS-Messungen, dass sich für große Poren eine von der zylindrischen Geometrie beeinflusste konzentrische Lamellenkonfiguration ausbildet. Die Bulk-Proportionen bleiben hierbei erhalten. Insbesondere wurde im Rahmen der SAXS-Messungen ein Modell zur Beschreibung der kombinierten Streuung der Nanoporen und der darin befindlichen PEG-Lamellen entwickelt. Für kleine Poren hingegen ließ sich aufgrund des geringen Probenvolumens des eingeschlossenen PEGs sowie der starken überlagernden Porenstreuung keine Struktur erkennen. Eine DSC-Analyse verifiziert, dass auch in besagten Poren kristalline Strukturen vorhanden sind. Zudem konnte ein Porenradius von etwa 71 nm als Übergangspunkt der lamellaren Konfiguration von konzentrischen zu ungebogenen Lamellen identifiziert werden. Dieser zeigt sich im Schmelzverhalten der Kristallite: Im Fall der konzentrischen Lamellen wird die Schmelztemperatur infolge mechanischer Dehnung abgesenkt, wohingegen die Schmelzenthalpie bzw. Kristallinität konstant dem Bulk-Wert entspricht. Nach dem Übergang zu ungebogenen Lamellen wechselt das Verhalten beider Größen: Während die Schmelztemperatur einen konstanten Wert beibehält, fällt die Schmelzenthalpie bzw. Kristallinität bei Verringerung des Porenradius kontinuierlich ab. Weiterhin bestätigte eine WAXS-Analyse der Kristallite in Einklang mit der Literatur^[103,119,123], dass für beide Lamellenkonfigurationen die PEG-Kettenachse jeweils senkrecht auf der

Porenachse steht. Das Kristallitwachstum erfolgt entlang der Poren, da alle weiteren Wachstumsrichtungen durch die Porenwände blockiert werden. Zudem konnte die exakte Ausrichtung der PEG-Elementarzelle bestimmt werden: Es existieren drei Orientierungen, wobei die Kristallrichtungen \vec{r}_{010}^* , \vec{r}_{110}^* und \vec{r}_{120}^* jeweils entlang der Porenachse zeigen. Ferner ergab sich für die beiden letzteren Ausrichtungen, dass diese eine äußerst schmale Orientierungsverteilung bezüglich der Porenachse aufweisen und die jeweiligen Kristallite entlang der Poren etwa die dreifache Größe der Bulk-Kristallite erreichen.

Insgesamt konnte ein umfassender Eindruck der Auswirkungen des Confinements auf die teilkristalline PEG-Struktur erhalten werden. Eine interessante weiterführende Frage, die in dieser Arbeit nicht geklärt wurde, ist der den beobachteten Strukturen zugrunde liegende Kristallisationsmechanismus. In der Literatur^[118,119,126] wird für PEG in nanoporösem Aluminiumoxid berichtet, dass es vorwiegend zu homogener Keimbildung kommt, wobei raue Porenoberflächen sowie Deckschichten des PEGs auf den nanoporösen Templates auch heterogene Nukleation hervorrufen können. Um das Kristallisationsverhalten innerhalb der ionenspurgeätzten Nanoporen zu klären, sind weitere Untersuchungen nötig. In diesem Zusammenhang ist ebenfalls eine Variation der Porenoberflächen durch Atomlagenabscheidung von Interesse. Insbesondere kann dabei durch eine strukturierte Beschichtung die Rauigkeit der Porenwände kontrolliert variiert werden.^[27]

Zusammenfassend war es im Rahmen der vorliegenden Arbeit möglich, grundlegende Fragen sowohl bezüglich der Fließkinetik als auch der Struktur von Polymeren im Confinement zylindrischer Nanoporen zu beantworten.



A Anhang

A.1 Formfaktoren

Hier erfolgt die explizite Berechnung der in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Formfaktoren.

A.1.1 Berechnung des Formfaktors einer zylindrischen Pore entlang der Detektorvertikalen ($\alpha = 90^\circ$ bzw. $\alpha = 270^\circ$) für beliebige Drehwinkel γ

Ausgehend von Gleichung (2.20) erhält man mit der Parametrisierung des Streuvektors in Gleichungen (2.21)-(2.23):

$$\begin{aligned} F(\vec{q}) &= \Delta n \int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_{pore}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rho \, d\rho d\varphi dz \\ &= \Delta n \int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_{pore}} e^{-i[q \cos(\alpha) \cos(\gamma) \rho \cos(\varphi) - q \sin(\alpha) \rho \sin(\varphi) + q \cos(\alpha) \sin(\gamma) z]} d\rho d\varphi dz \\ &= \Delta n \int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_{pore}} e^{iq\rho \sin(\varphi)} d\rho d\varphi dz \end{aligned}$$

Dabei erfolgt im letzten Schritt der Übergang zur expliziten Betrachtung der Detektorvertikalen ($\alpha = 90^\circ$ bzw. $\alpha = 270^\circ$). Die z -Integration kann direkt ausgeführt werden. Man erhält:

$$\begin{aligned} F(q) &= L \Delta n \int_0^{2\pi} \int_0^{R_{pore}} [\cos(q\rho \sin(\varphi)) + i \sin(q\rho \sin(\varphi))] \rho \, d\rho d\varphi \\ &= 2L \Delta n \int_0^{\pi} \int_0^{R_{pore}} \cos(q\rho \sin(\varphi)) \rho \, d\rho d\varphi = 2\pi L \Delta n \int_0^{R_{pore}} J_0(q\rho) \rho \, d\rho \end{aligned}$$

Hierbei wird $\int_0^{2\pi} \sin(c \sin(\varphi)) d\varphi = 0$ und $\int_0^{2\pi} \cos(c \sin(\varphi)) d\varphi = 2 \int_0^{\pi} \cos(c \sin(\varphi)) d\varphi$ ausgenutzt. Zudem wird die Integraldarstellung der Besselfunktion nullter Ordnung $J_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos(x \sin(\varphi)) d\varphi$ verwendet. Mittels der Relation $\int x J_0(cx) = \frac{1}{c} x J_1(cx)$ ergibt sich schließlich der bereits in Gleichung (2.24) dargestellte Formfaktor: ^[28,43]

$$F(q) = 2\pi L \Delta n R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q}$$

A.1.2 Berechnung des Formfaktors einer mehrschaligen zylindrischen Pore entlang der Detektorvertikalen ($\alpha = 90^\circ$ bzw. $\alpha = 270^\circ$) für beliebige Drehwinkel γ

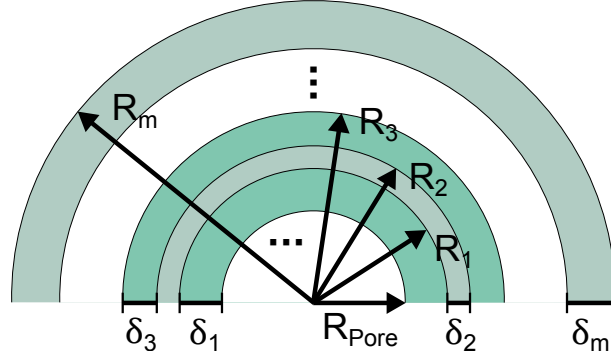


Abbildung A.1.: Mehrschalige zylindrischen Pore (Radius R_{pore} , Elektronendichte n_{pore}) mit m Schalen der Dicken δ_i , Radien R_i sowie Elektronendichten n_i . Die Pore ist von einer Polycarbonatmatrix mit Elektronendichte n_{pC} umgeben.

Die Elektronendichteverteilung lässt sich in Zylinderkoordinaten ausdrücken als:

$$n(\vec{r}) = n_{pore} \Theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right) \Theta(R_{pore} - \rho) + n_1 \Theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right) \Theta(\rho - R_{pore}) \Theta(R_1 - \rho) \\ + \dots + n_m \Theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right) \Theta(\rho - R_{m-1}) \Theta(R_m - \rho) + n_{pC} \Theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right) \Theta(\rho - R_m)$$

Der Formfaktor berechnet sich dann nach Gleichung (2.13) zu:

$$F(q) = n_{pore} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_{pore}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rho \, d\rho \, d\varphi \, dz + n_1 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \int_{R_{pore}}^{R_1} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rho \, d\rho \, d\varphi \, dz \\ + \dots + n_{pC} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \int_{R_m}^{\infty} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rho \, d\rho \, d\varphi \, dz \\ = (n_{pore} - n_1) \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_{pore}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rho \, d\rho \, d\varphi \, dz + (n_1 - n_2) \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_1} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rho \, d\rho \, d\varphi \, dz \\ + \dots + (n_m - n_{pC}) \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{R_m} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rho \, d\rho \, d\varphi \, dz$$

Dabei werden gemäß Gleichung (2.14) nur die Differenzen der Elektronendichten berücksichtigt und die nicht messbaren Beiträge $\propto \delta(\vec{q})$ vernachlässigt. Verwendet man nun die Parametrisierung des Streuvektors in den Gleichungen (2.21)-(2.23) sowie die bereits in Anhang A.1 verwendeten Umformungen, so ergibt sich schließlich der in Gleichung (2.25) dargestellte Formfaktor: ^[28,43]

$$F(q) = 2\pi L (n_{pore} - n_1) R_{pore} \frac{J_1(qR_{pore})}{q} + 2\pi L (n_1 - n_2) R_1 \frac{J_1(qR_1)}{q} \\ + \dots + 2\pi L (n_m - n_{PC}) R_m \frac{J_1(qR_m)}{q}$$

A.2 Materialeigenschaften der Polyisopren-Probe

Im Rahmen der Fließkinetik-Messungen (vgl. Abschnitt 5.2.2) kam neben PDMS zu Testzwecken auch das Homopolymer Polyisopren (PI) zum Einsatz. Die verwendete Probe wurde von der Arbeitsgruppe Dr. Markus Gallei (TU Darmstadt) synthetisiert. Tabelle A.1 fasst relevante Materialeigenschaften zusammen.

Tabelle A.1.: Materialeigenschaften der PI-Probe (auf Raumtemperatur bezogen). [†] berechnet über $\rho_e = \frac{Z_m \rho N_A}{M_m}$ mit der Elektronenanzahl Z_m ; * gemessen mit Kontaktwinkelmessgerät OCA 15EC (DataPhysics Instruments)

		PI 47k
Molekulargewicht	$M_w \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	47000
Monomergewicht	$M_m \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	68.12 ^[53]
Massendichte	$\rho \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	0.916 ^[53]
Elektronendichte	$n \left[\frac{\text{e}}{\text{nm}^3} \right]$	308 [†]
dynamische Viskosität	$\eta \left[\text{Pa s} \right]$	854.9 ^[127]
Oberflächenspannung	$\sigma \left[\frac{\text{mN}}{\text{m}} \right]$	31.0 ^[128]
Gyrationsradius	$R_g \left[\text{nm} \right]$	7.3 ^[129]
Kontaktwinkel auf beschichtetem PC	$\phi \left[^\circ \right]$	45 ± 5 *

A.3 WAXS-Scans mit Liniendetektor

Abbildung A.2 zeigt ergänzende WAXS-Scans der PEG-gefüllten ITPC-Nanoporen (vgl. Abbildung 6.11 in Abschnitt 6.4) unter Verwendung eines VÅNTEC-1-Liniendetektors (Bruker AXS). Da es sich hierbei lediglich um Testmessungen handelt, liegen nicht alle in Abschnitt 6.4 untersuchten Porenradien vor.

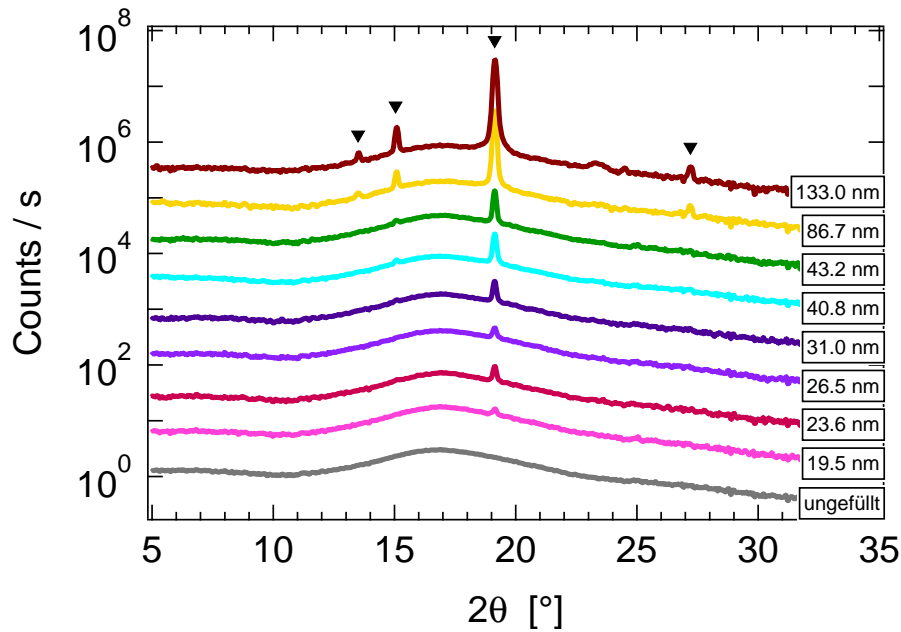


Abbildung A.2.: Ergänzende WAXS-Scans der PEG-gefüllten ITPC-Nanoporen (vgl. Abbildung 6.11 in Abschnitt 6.4). Die Messungen wurden an denselben Proben unter identischen Bedingungen mit einem Liniendetektor durchgeführt.

Aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses des Liniendetektors werden gegenüber den in Abschnitt 6.4 vorgestellten WAXS-Scans weitere schwach ausgeprägte Reflexe sichtbar: So finden sich in Abbildung A.2 für große Poren bis hinab zu einem Radius von 86.7 nm zwei zusätzliche Reflexe bei 13.5° sowie 27.2° . Deren Existenz wird im Rahmen der qualitativen Diskussion in Abschnitt 6.4 berücksichtigt. Indessen sind die Liniendetektor-Messungen aufgrund der vergleichsweise schlechten q -Auflösung weniger präzise bezüglich der Peakbreiten und -höhen. Daher werden im Rahmen der quantitativen Auswertung in Abschnitt 6.4 ausschließlich die dort gezeigten Szintillationsdetektor-Messungen genutzt.

Literaturverzeichnis

- [1] National Research Council. *Polymer Science and Engineering: The Shifting Research Frontiers*. The National Academies Press, Washington, DC, (1994).
- [2] H. Yabu, T. Higuchi, und H. Jinnai. *Frustrated phases: polymeric self-assemblies in a 3D confinement*. *Soft Matter*, 10 (17), 2919–2931, (2014).
- [3] J. D. Beard, D. Rouholamin, B. L. Farmer, K. E. Evans, und O. R. Ghita. *Control and modelling of capillary flow of epoxy resin in aligned carbon nanotube forests*. *RSC Adv.*, 5, 39433–39441, (2015).
- [4] M. Lahav, T. Sehayek, A. Vaskevich, und I. Rubinstein. *Nanoparticle Nanotubes*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (45), 5576–5579, (2003).
- [5] M. Steinhart, J. H. Wendorff, und R. B. Wehrspohn. *Nanotubes à la Carte: Wetting of Porous Templates*. *ChemPhysChem*, 4 (11), 1171–1176, (2003).
- [6] M. E. Toimil-Molares, J. Brötz, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, C. Trautmann, und J. Vetter. *Etched heavy ion tracks in polycarbonate as template for copper nanowires*. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 185 (1-4), 192–197, (2001).
- [7] N. Hermsdorf, M. Stamm, S. Förster, S. Cunis, S. S. Funari, R. Gehrke, und P. Müller-Buschbaum. *Self-Supported Particle-Track-Etched Polycarbonate Membranes as Templates for Cylindrical Polypyrrole Nanotubes and Nanowires: An X-ray Scattering and Scanning Force Microscopy Investigation*. *Langmuir*, 21 (25), 11987–11993, (2005).
- [8] S. K. Chakarvarti. *Track-etch membranes enabled nano-/microtechnology: A review*. *Radiat. Meas.*, 44 (9-10), 1085–1092, (2009).
- [9] B.-Y. Cao, M. Yang, und G.-J. Hu. *Capillary filling dynamics of polymer melts in nanopores: experiments and rheological modelling*. *RSC Adv.*, 6 (9), 7553–7559, (2016).
- [10] C.-H. Tu, M. Steinhart, H.-J. Butt, und G. Floudas. *In Situ Monitoring of the Imbibition of Poly(n-butyl methacrylates) in Nanoporous Alumina by Dielectric Spectroscopy*. *Macromolecules*, 52 (21), 8167–8176, (2019).
- [11] Y. Yao, S. Alexandris, F. Henrich, G. Auernhammer, M. Steinhart, H.-J. Butt, und G. Floudas. *Complex dynamics of capillary imbibition of poly(ethylene oxide) melts in nanoporous alumina*. *J. Chem. Phys.*, 146 (20), 203320, (2017).
- [12] L. G. Cench, R. Urteaga, und C. L. A. Berli. *Interferometric Technique To Determine the Dynamics of Polymeric Fluids under Strong Confinement*. *Macromolecules*, 51 (21), 8721–8728, (2018).

-
- [13] M. Engel und B. Stühn. [In situ small angle x-ray scattering measurements of the filling process of polyisobutylene and poly- \$\epsilon\$ -caprolactone in ion track etched polycarbonate nanopores.](#) *J. Chem. Phys.*, 132 (22), 224502, (2010).
- [14] P. Dobriyal, H. Xiang, M. Kazuyuki, J.-T. Chen, H. Jinnai, und T. P. Russell. [Cylindrically Confined Diblock Copolymers.](#) *Macromolecules*, 42 (22), 9082–9088, (2009).
- [15] P. Hou, H. Fan, und Z. Jin. [Spiral and Mesoporous Block Polymer Nanofibers Generated in Confined Nanochannels.](#) *Macromolecules*, 48 (1), 272–278, (2015).
- [16] P. Huber. [Soft matter in hard confinement: phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media.](#) *J. Phys. Condens. Matter*, 27 (10), 103102, (2015).
- [17] R. M. Michell und A. J. Müller. [Confined crystallization of polymeric materials.](#) *Prog. Polym. Sci.*, 54-55, 183–213, (2016).
- [18] R. M. Michell, A. T. Lorenzo, A. J. Müller, M.-C. Lin, H.-L. Chen, I. Blaszczyk-Lezak, J. Martín, und C. Mijangos. [The Crystallization of Confined Polymers and Block Copolymers Infiltrated Within Alumina Nanotube Templates.](#) *Macromolecules*, 45 (3), 1517–1528, (2012).
- [19] P. Y. Apel. [Track etching technique in membrane technology.](#) *Radiat. Meas.*, 34 (1-6), 559–566, (2001).
- [20] U. H. Hossain, M. D. Rodriguez, D. Schauries, A. Hadley, M. Schleberger, C. Trautmann, S. Mudie, und P. Kluth. [SAXS investigation of un-etched and etched ion tracks in polycarbonate.](#) *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 409, 293–297, (2017).
- [21] N. Chtanko, M. E. Toimil Molaes, T. Cornelius, D. Dobrev, und R. Neumann. [Etched Single-Ion-Track Templates for Single Nanowire Synthesis.](#) *J. Phys. Chem. B*, 108 (28), 9950–9954, (2004).
- [22] M. E. Toimil-Molaes. [Characterization and properties of micro- and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electrodeposition and ion-track technology.](#) *Beilstein J. Nanotechnol.*, 3, 860–883, (2012).
- [23] P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, O. L. Orelovitch, A. Presz, und B. A. Sartowska. [Fabrication of nanopores in polymer foils with surfactant-controlled longitudinal profiles.](#) *Nanotechnology*, 18 (30), 305302, (2007).
- [24] T. W. Cornelius, B. Schiedt, D. Severin, G. Pépy, M. Toulemonde, P. Y. Apel, P. Boesecke, und C. Trautmann. [Nanopores in track-etched polymer membranes characterized by small-angle x-ray scattering.](#) *Nanotechnology*, 21 (15), 155702, (2010).
- [25] G. Triani, P. J. Evans, D. J. Attard, K. E. Prince, J. Bartlett, S. Tan, und R. P. Burford. [Nanostructured TiO₂ membranes by atomic layer deposition.](#) *J. Mater. Chem.*, 16 (14), 1355–1359, (2006).

-
- [26] A. Spende, N. Sobel, M. Lukas, R. Zierold, J. C. Riedl, L. Gura, I. Schubert, J. M. Montero Moreno, K. Nielsch, B. Stühn, C. Hess, C. Trautmann, und M. E Toimil-Molares. [TiO₂, SiO₂, and Al₂O₃ coated nanopores and nanotubes produced by ALD in etched ion-track membranes for transport measurements.](#) *Nanotechnology*, 26 (33), 335301, (2015).
- [27] P. Ruff, M. Carrillo-Solano, N. Ulrich, A. Hadley, P. Kluth, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, und C. Hess. [Nanoscale Structuring in Confined Geometries using Atomic Layer Deposition: Conformal Coating and Nanocavity Formation.](#) *Z. Phys. Chem.*, 232 (7-8), 1147–1171, (2018).
- [28] M. Engel, B. Stühn, J. J. Schneider, T. Cornelius, und M. Naumann. [Small-angle X-ray scattering \(SAXS\) off parallel, cylindrical, well-defined nanopores: from random pore distribution to highly ordered samples.](#) *Appl. Phys. A*, 97 (1), 99–108, (2009).
- [29] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin, 3. Auflage, (2007).
- [30] U. W. Gedde. *Polymer Physics*. Chapman & Hall, London, (1995).
- [31] R. A. L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, Oxford, (2002).
- [32] A. Marchand, J. H. Weijs, J. H. Snoeijer, und B. Andreotti. [Why is surface tension a force parallel to the interface?](#) *Am. J. Phys.*, 79 (10), 999–1008, (2011).
- [33] H.-J. Butt und M. Kappl. *Surface and Interfacial Forces*. Wiley, Weinheim, (2010).
- [34] D. A. Christensen. *Introduction to Biomedical Engineering: Biomechanics and Bioelectricity - Part I*. Morgan & Claypool, San Rafael, (2009).
- [35] E. W. Washburn. [The Dynamics of Capillary Flow.](#) *Phys. Rev.*, 17 (3), 273–283, (1921).
- [36] R.-J. Roe. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, New York, (2000).
- [37] P. Lindner. [Scattering Experiments.](#) In P. Lindner und T. Zemb (Hrsg.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapter 2. Elsevier Science, Amsterdam, (2002).
- [38] M. Engel, T. Spehr, und B. Stühn. [Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering – Two Complementary Methods to Study Soft Matter Structure.](#) In R. Schäfer und P. C. Schmidt (Hrsg.), *Methods in Physical Chemistry*, chapter 9. Wiley-VCH, Weinheim, (2012).
- [39] O. Spalla. [General Theorems in Small-Angle Scattering.](#) In P. Lindner und T. Zemb (Hrsg.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapter 3. Elsevier Science, Amsterdam, (2002).
- [40] P. N. Pusey. [Introduction to Scattering Experiments.](#) In P. Lindner und T. Zemb (Hrsg.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapter 1. Elsevier Science, Amsterdam, (2002).

-
- [41] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover Publications, New York, (1994).
- [42] J. S. Pedersen. *Modelling of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Systems*. In P. Lindner und T. Zemb (Hrsg.), *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapter 16. Elsevier Science, Amsterdam, (2002).
- [43] M. Engel. *Untersuchung von Füllprozessen und Strukturen von Polymeren in zylindrischen Nanoporen*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, (2009).
- [44] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 3. Auflage, (2011).
- [45] U. H. Hossain, T. Seidl, und W. Ensinger. *Combined in situ infrared and mass spectrometric analysis of high-energy heavy ion induced degradation of polyvinyl polymers*. *Polym. Chem.*, 5 (3), 1001–1012, (2014).
- [46] D. Fink (Hrsg.). *Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers*. Springer, Berlin, (2004).
- [47] Z. Zhu, Y. Maekawa, Q. Liu, und M. Yoshida. *Influence of UV light illumination on latent track structure in PET*. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 236 (1), 61–67, (2005).
- [48] W. H. Keesom, R. L. Zelenka, und C. J. Radke. *A zeta-potential model for ionic surfactant adsorption on an ionogenic hydrophobic surface*. *J. Colloid Interface Sci.*, 125 (2), 575–585, (1988).
- [49] M. Diefenbach. *Modulation von Stofftransport durch polymermodifizierte und schaltbare Nanokanäle*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, (2020).
- [50] N. Sobel, C. Hess, M. Lukas, A. Spende, B. Stühn, M. E. Toimil-Molares, und C. Trautmann. *Conformal SiO₂ coating of sub-100 nm diameter channels of polycarbonate etched ion-track channels by atomic layer deposition*. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6, 472–479, (2015).
- [51] J. W. Klaus, O. Sneh, und S. M. George. *Growth of SiO₂ at Room Temperature with the Use of Catalyzed Sequential Half-Reactions*. *Science*, 278 (5345), 1934–1936, (1997).
- [52] P. Ruff. *Private Kommunikation*, (2018).
- [53] J. E. Mark (Hrsg.). *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, New York, 2. Auflage, (2009).
- [54] W. M. Haynes, D. R. Lide, und T. J. Bruno (Hrsg.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 95. Auflage, (2014).
- [55] T. C. Kendrick, B. M. Parbhoo, und J. W. White. *25 - Polymerization of Cyclosiloxanes*. In G. Allen und J. C. Bevington (Hrsg.), *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, chapter 4. Pergamon, Amsterdam, (1989).

-
- [56] S. J. Clarson, K. Dodgson, und J. A. Semlyen. [Studies of cyclic and linear poly\(dimethylsiloxanes\): 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour.](#) *Polymer*, 26 (6), 930–934, (1985).
- [57] S. Wu. [Interfacial and Surface Tensions of Polymers.](#) *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.*, 10 (1), 1–73, (1974).
- [58] V. Arrighi, S. Gagliardi, A. C. Dagger, J. A. Semlyen, J. S. Higgins, und M. J. Shenton. [Conformation of Cyclics and Linear Chain Polymers in Bulk by SANS.](#) *Macromolecules*, 37 (21), 8057–8065, (2004).
- [59] A. A. D'souza und R. Shegokar. [Polyethylene glycol \(PEG\): a versatile polymer for pharmaceutical applications.](#) *Expert Opin. Drug Deliv.*, 13 (9), 1257–1275, (2016).
- [60] P. Spegt. [Etude de l'évolution structurale de polyoxyéthylènes pendant leur recuit.](#) *Die Makromolekulare Chemie*, 139 (1), 139–152, (1970).
- [61] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, und Y. Wu. [X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard.](#) *J. Appl. Cryst.*, 26 (2), 180–184, (1993).
- [62] S. B. Warrington und G. W. H. Höhne. [Thermal Analysis and Calorimetry.](#) Wiley, Weinheim, (2008).
- [63] N. Jalili und K. Laxminarayana. [A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences.](#) *Mechatronics*, 14 (8), 907–945, (2004).
- [64] G. Pépy, P. Boesecke, A. Kuklin, E. Manceau, B. Schiedt, Z. Siwy, M. Toulemonde, und C. Trautmann. [Cylindrical nanochannels in ion-track polycarbonate membranes studied by small-angle X-ray scattering.](#) *J. Appl. Cryst.*, 40 (s1), s388–s392, (2007).
- [65] L. N. Acquaroli, R. Urteaga, C. L. A. Berli, und R. R. Koropecski. [Capillary Filling in Nanostructured Porous Silicon.](#) *Langmuir*, 27 (5), 2067–2072, (2011).
- [66] L. G. Cench, P. Huber, M. Kappl, G. Floudas, M. Steinhart, C. L. A. Berli, und R. Urteaga. [Nondestructive high-throughput screening of nanopore geometry in porous membranes by imbibition.](#) *Appl. Phys. Lett.*, 115 (11), 113701, (2019).
- [67] V. N. Phan, N.-T. Nguyen, C. Yang, P. Joseph, L. Djeghlaf, D. Bourrier, und A.-M. Gue. [Capillary Filling in Closed End Nanochannels.](#) *Langmuir*, 26 (16), 13251–13255, (2010).
- [68] W. Stroberg, S. Keten, und W. K. Liu. [Hydrodynamics of Capillary Imbibition under Nanoconfinement.](#) *Langmuir*, 28 (40), 14488–14495, (2012).
- [69] M. R. Stukan, P. Ligneul, J. P. Crawshaw, und E. S. Boek. [Spontaneous Imbibition in Nanopores of Different Roughness and Wettability.](#) *Langmuir*, 26 (16), 13342–13352, (2010).

-
- [70] C. Bakli und S. Chakraborty. [Capillary filling dynamics of water in nanopores.](#) *Appl. Phys. Lett.*, 101 (15), 153112, (2012).
- [71] D. I. Dimitrov, A. Milchev, und K. Binder. [Capillary Rise in Nanopores: Molecular Dynamics Evidence for the Lucas-Washburn Equation.](#) *Phys. Rev. Lett.*, 99 (5), 054501, (2007).
- [72] S. Gruener, T. Hofmann, D. Wallacher, A. V. Kityk, und P. Huber. [Capillary rise of water in hydrophilic nanopores.](#) *Phys. Rev. E*, 79 (6), 067301, (2009).
- [73] S. Gruener und P. Huber. [Capillarity-Driven Oil Flow in Nanopores: Darcy Scale Analysis of Lucas-Washburn Imbibition Dynamics.](#) *Transp. Porous Media*, 126 (3), 599–614, (2019).
- [74] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, D. Vaughan, G. Williams, und H. Winick. [X-Ray Data Booklet.](#) Technischer Bericht, Lawrence Berkeley National Laboratory, (2001).
- [75] W. H. McMaster, N. K. Del Grande, J. H. Mallett, und J. H. Hubbell. [Compilation of X-Ray Cross Sections.](#) Technischer Bericht, Lawrence Radiation Laboratory, (1969).
- [76] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, und U. Gösele. [Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates.](#) *Science*, 296 (5575), 1997, (2002).
- [77] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, und J. H. Wendorff. [Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System.](#) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (11), 1334–1344, (2004).
- [78] M. Zhang, P. Dobriyal, J.-T. Chen, T. P. Russell, J. Olmo, und A. Merry. [Wetting Transition in Cylindrical Alumina Nanopores with Polymer Melts.](#) *Nano Lett.*, 6 (5), 1075–1079, (2006).
- [79] S. Napolitano, E. Glynos, und N. B. Tito. [Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces.](#) *Rep. Prog. Phys.*, 80 (3), 036602, (2017).
- [80] S. Alexandris, P. Papadopoulos, G. Sakellariou, M. Steinhart, H.-J. Butt, und G. Floudas. [Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina.](#) *Macromolecules*, 49 (19), 7400–7414, (2016).
- [81] Y. Yao, H.-J. Butt, G. Floudas, J. Zhou, und M. Doi. [Theory on Capillary Filling of Polymer Melts in Nanopores.](#) *Macromol. Rapid Commun.*, 39 (14), 1800087, (2018).
- [82] G. Beaucage, S. Sukumaran, S. J. Clarson, M. S. Kent, und D. W. Schaefer. [Symmetric, Isotopic Blends of Poly\(dimethylsiloxane\).](#) *Macromolecules*, 29 (26), 8349–8356, (1996).
- [83] W. Zhang, J. F. Douglas, und F. W. Starr. [Effects of a “bound” substrate layer on the dynamics of supported polymer films.](#) *J. Chem. Phys.*, 147 (4), 044901, (2017).

-
- [84] R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbelt, und J. M. Torkelson. [Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and In Between](#). *Science*, 309 (5733), 456–459, (2005).
- [85] J. H. Van Zanten, W. E. Wallace, und W. Wu. [Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films](#). *Phys. Rev. E*, 53 (3), R2053–R2056, (1996).
- [86] K. Tanaka, Y. Tsuchimura, K. Akabori, F. Ito, und T. Nagamura. [Time- and space-resolved fluorescence study on interfacial mobility of polymers](#). *Appl. Phys. Lett.*, 89 (6), 061916, (2006).
- [87] K. Tanaka, Y. Tateishi, Y. Okada, T. Nagamura, M. Doi, und H. Morita. [Interfacial Mobility of Polymers on Inorganic Solids](#). *J. Phys. Chem. B*, 113 (14), 4571–4577, (2009).
- [88] F. W. Starr, J. F. Douglas, D. Meng, und S. K. Kumar. [Bound Layers “Cloak” Nanoparticles in Strongly Interacting Polymer Nanocomposites](#). *ACS Nano*, 10 (12), 10960–10965, (2016).
- [89] S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, und G. Floudas. [Dynamics of Unentangled cis-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina](#). *Macromolecules*, 47 (12), 3895–3900, (2014).
- [90] J.-Y. Park und G. B. McKenna. [Size and confinement effects on the glass transition behavior of polystyrene/o-terphenyl polymer solutions](#). *Phys. Rev. B*, 61 (10), 6667–6676, (2000).
- [91] G. J. Fleer, M. A. Stuart Cohen, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, und B. Vincent. [Polymers at Interfaces](#). Springer, Dordrecht, (1998).
- [92] A. Johner, K. Shin, und S. Obukhov. [Nanofluidity of a polymer melt: Breakdown of Poiseuille's flow model](#). *EPL*, 91 (3), 38002, (2010).
- [93] P. Gin, N. Jiang, C. Liang, T. Taniguchi, B. Akgun, S. K. Satija, M. K. Endoh, und T. Koga. [Revealed Architectures of Adsorbed Polymer Chains at Solid-Polymer Melt Interfaces](#). *Phys. Rev. Lett.*, 109 (26), 265501, (2012).
- [94] C. J. Durning, B. O'Shaughnessy, U. Sawhney, D. Nguyen, J. Majewski, und G. S. Smith. [Adsorption of Poly\(methyl methacrylate\) Melts on Quartz](#). *Macromolecules*, 32 (20), 6772–6781, (1999).
- [95] A. De Virgiliis, A. Milchev, V. G. Rostiashvili, und T. A. Vilgis. [Structure and dynamics of a polymer melt at an attractive surface](#). *Eur. Phys. J. E*, 35 (9), 97, (2012).
- [96] T. Cosgrove, M. J. Turner, und D. R. Thomas. [The adsorption of polydimethylsiloxane onto silica from the melt](#). *Polymer*, 38 (15), 3885–3892, (1997).
- [97] T. Shimizu (Hrsg.). [Self-Assembled Nanomaterials II: Nanotubes](#). Springer, Berlin, (2008).

-
- [98] A. Marshall, R. C. Domszy, H. H. Teo, R. H. Mobbs, und C. Booth. [Crystallinity of ethylene oxide oligomers](#). *Eur. Polym. J.*, 17 (8), 885–893, (1981).
- [99] L. Feng, J. Zheng, H. Yang, Y. Guo, W. Li, und X. Li. [Preparation and characterization of polyethylene glycol/active carbon composites as shape-stabilized phase change materials](#). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2), 644–650, (2011).
- [100] F. Oesterhelt, M. Rief, und H. E. Gaub. [Single molecule force spectroscopy by AFM indicates helical structure of poly\(ethylene-glycol\) in water](#). *New J. Phys.*, 1, 6, (1999).
- [101] S. N. Magonov und D. H. Reneker. [Characterization of Polymer Surfaces With Atomic Force Microscopy](#). *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27 (1), 175–222, (1997).
- [102] Y. Guan, G. Liu, P. Gao, L. Li, G. Ding, und D. Wang. [Manipulating Crystal Orientation of Poly\(ethylene oxide\) by Nanopores](#). *ACS Macro Lett.*, 2 (3), 181–184, (2013).
- [103] K. Shin, E. Woo, Y. G. Jeong, C. Kim, J. Huh, und K.-W. Kim. [Crystalline Structures, Melting, and Crystallization of Linear Polyethylene in Cylindrical Nanopores](#). *Macromolecules*, 40 (18), 6617–6623, (2007).
- [104] Y. Sun, M. Steinhart, D. Zschech, R. Adhikari, G. H. Michler, und U. Gösele. [Diameter-Dependence of the Morphology of PS-b-PMMA Nanorods Confined Within Ordered Porous Alumina Templates](#). *Macromol. Rapid Commun.*, 26 (5), 369–375, (2005).
- [105] H. Xiang, K. Shin, T. Kim, S. I. Moon, T. J. McCarthy, und T. P. Russell. [Block Copolymers under Cylindrical Confinement](#). *Macromolecules*, 37 (15), 5660–5664, (2004).
- [106] P. Mahanandia, J. J. Schneider, M. Khanef, B. Stühn, T. P. Peixoto, und B. Drossel. [Polymer confinement effects in aligned carbon nanotubes arrays](#). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (17), 4407–4417, (2010).
- [107] S. Nojima, M. Ono, und T. Ashida. [Crystallization of Block Copolymers II. Morphological Study of Poly\(ethylene glycol\)-Poly\(\$\epsilon\$ -caprolactone\) Block Copolymers](#). *Polym. J.*, 24 (11), 1271–1280, (1992).
- [108] H. K. Christenson. [Confinement effects on freezing and melting](#). *J. Phys. Condens. Matter*, 13 (11), R95–R133, (2001).
- [109] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, und W. A. Jesser. [Small particle melting of pure metals](#). *Thin Solid Films*, 144 (2), 297–308, (1986).
- [110] C. L. Jackson und G. B. McKenna. [The melting behavior of organic materials confined in porous solids](#). *J. Chem. Phys.*, 93 (12), 9002–9011, (1990).
- [111] P. B. Rim und J. P. Runt. [Melting point depression in crystalline/compatible polymer blends](#). *Macromolecules*, 17 (8), 1520–1526, (1984).

- [112] R. M. Michell, I. Blaszczyk-Lezak, C. Mijangos, und A. J. Müller. [Confined crystallization of polymers within anodic aluminum oxide templates](#). *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 52 (18), 1179–1194, (2014).
- [113] U. Tartaglino und E. Tosatti. [Strain effects at solid surfaces near the melting point](#). *Surf. Sci.*, 532-535, 623–627, (2003).
- [114] H. Altenbach (Hrsg.). *Technische Mechanik Festigkeitslehre*. Springer, Wiesbaden, 13. Auflage, (2018).
- [115] H. Matsuura und T. Miyazawa. [Young's modulus of poly\(ethylene glycol\)](#). *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, 7 (1), 65–66, (1969).
- [116] H. Duran, M. Steinhart, H.-J. Butt, und G. Floudas. [From Heterogeneous to Homogeneous Nucleation of Isotactic Poly\(propylene\) Confined to Nanoporous Alumina](#). *Nano Lett.*, 11 (4), 1671–1675, (2011).
- [117] Y. Takahashi und H. Tadokoro. [Structural Studies of Polyethers, \$-\(\text{CH}_2\)_m\text{-O}-\)_n\$. X. Crystal Structure of Poly\(ethylene oxide\)](#). *Macromolecules*, 6 (5), 672–675, (1973).
- [118] Y. Suzuki, H. Duran, M. Steinhart, H.-J. Butt, und G. Floudas. [Homogeneous crystallization and local dynamics of poly\(ethylene oxide\) \(PEO\) confined to nanoporous alumina](#). *Soft Matter*, 9 (9), 2621–2628, (2013).
- [119] M. Steinhart, P. Göring, H. Dernaika, M. Prabhakaran, U. Gösele, E. Hempel, und T. Thurn-Albrecht. [Coherent Kinetic Control over Crystal Orientation in Macroscopic Ensembles of Polymer Nanorods and Nanotubes](#). *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2), 027801, (2006).
- [120] M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, und J. H. Wendorff. [Curvature-Directed Crystallization of Poly\(vinylidene difluoride\) in Nanotube Walls](#). *Macromolecules*, 36 (10), 3646–3651, (2003).
- [121] C.-L. Liu und H.-L. Chen. [Variable Crystal Orientation of Poly\(ethylene oxide\) Confined within the Tubular Space Templated by Anodic Aluminum Oxide Nanochannels](#). *Macromolecules*, 50 (2), 631–641, (2017).
- [122] C.-L. Liu und H.-L. Chen. [Crystal orientation of PEO confined within the nanorod templated by AAO nanochannels](#). *Soft Matter*, 14 (26), 5461–5468, (2018).
- [123] C. Su, G. Shi, X. Li, X. Zhang, A. J. Müller, D. Wang, und G. Liu. [Uniaxial and Mixed Orientations of Poly\(ethylene oxide\) in Nanoporous Alumina Studied by X-ray Pole Figure Analysis](#). *Macromolecules*, 51 (23), 9484–9493, (2018).
- [124] B. E. Warren (Hrsg.). *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, New York, (1990).
- [125] Jon Maiz, Jaime Martin, und Carmen Mijangos. [Confinement Effects on the Crystallization of Poly\(ethylene oxide\) Nanotubes](#). *Langmuir*, 28 (33), 12296–12303, (2012).

-
- [126] Y. Suzuki, M. Steinhart, M. Kappl, H.-J. Butt, und G. Floudas. [Effects of polydispersity, additives, impurities and surfaces on the crystallization of poly\(ethylene oxide\) \(PEO\) confined to nanoporous alumina.](#) *Polymer*, 99, 273–280, (2016).
- [127] G. Holden. [Viscosity of polyisoprene.](#) *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (8), 2911–2925, (1965).
- [128] L.-H. Lee. [Adhesion of high polymers. II. Wettability of elastomers.](#) *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.*, 5 (6), 1103–1118, (1967).
- [129] Y. Tsunashima, M. Hirata, N. Nemoto, und M. Kurata. [Dilute solution properties of cis-polyisoprene in cyclohexane and 1,4-dioxane.](#) *Macromolecules*, 21 (4), 1107–1117, (1988).

Wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten

Name: Ann-Kathrin Grefe
Geburtsdatum, -ort: 16.12.1991, Büdingen
Nationalität: deutsch

Akademische Ausbildung

04/2017 - 09/2020 Promotionsstudium Physik, TU Darmstadt
03/2015 - 01/2017 Masterstudium Physik, TU Darmstadt
Abschlussarbeit: [Dielektrische Spektroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung an AOT-basierten w/o-Mikroemulsionen mit Polyethylenglycol](#)
10/2011 - 03/2015 Bachelorstudium Physik, TU Darmstadt
Abschlussarbeit: [Dielektrische Spektroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung an ionischen w/o-Mikroemulsionen mit Polyethylenglycol 4000](#)

Veröffentlichungen

- 1) A.-K. Grefe, B. Kuttich, L. Stühn, R. Stark und B. Stühn. [Oriented crystallization of PEG induced by confinement in cylindrical nanopores: structural and thermal properties](#). *Soft Matter*, 15 (15), 3149-3159, (2019)
- 2) B. Kuttich, A. Matt, A. Weber, A.-K. Grefe, L. Vietze und B. Stühn. [Water/PEG Mixtures: Phase Behavior, Dynamics and Soft Confinement](#). *Z. Phys. Chem.*, 232 (7-8), 1089-1110, (2017)
- 3) M. Pulst, C. Schneemann, P. Ruda, Y. Golitsyn, A.-K. Grefe, B. Stühn, K. Busse, D. Reichert und J. Kressler. [Chain Tilt and Crystallization of Ethylene Oxide Oligomers with Midchain Defects](#). *ACS Macro Lett.*, 6 (11), 1207-1211, (2017)
- 4) B. Kuttich, A.-K. Grefe und B. Stühn. [Changes in the bending modulus of AOT based microemulsions induced by the incorporation of polymers in the water core](#). *Soft Matter*, 12 (30), 6400-6411, (2016)
- 5) B. Kuttich, A.-K. Grefe, H. Kröling, S. Schabel, B. Stühn. [Molecular mobility in cellulose and paper](#). *RSC Adv.*, 6 (38), 32389-32399, (2016)